



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
"FEDERICO II"**

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE XIX CICLO

**PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DI SOLUZIONI
ESTREMAMENTE DILUITE**

**Coordinatore
Prof. Rosa Lanzetta**

**Candidata
Letizia Nonatelli**

**Tutore
Prof. Vittorio Elia**

**Relatore
Prof. Maurizio Cossi**

ANNO 2003-2006

Indice

Sommario.....	pag 5
Extented abstract.....	pag 9
I Parte: Introduzione.....	pag 13
Capitolo 1: Soluzioni estremamente diluite.....	pag 14
1.1 Introduzione.....	pag 14
1.2 Procedura di preparazione delle EDS.....	pag14
1.3 Ricerca chimico-fisica.....	pag 15
1.4 Scopo del lavoro.....	pag 17
1.5 Rimedi omeopatici.....	pag 17
1.5.1 Reperibilità delle materie prime.....	pag 18
1.5.2 Studi clinici.....	pag 19
1.5.3 Ricerca su animali e piante. Studi in vitro.....	pag 20
1.6 Ipotesi sul meccanismo di azione.....	pag 21
Capitolo 2: L' acqua – struttura e proprietà.....	pag 23
2.1 Introduzione.....	pag 23
2.2 Struttura della molecola d'acqua.....	pag 23
2.3 Liquido acqua.....	pag 25
2.3.1 Legame idrogeno.....	pag 26
2.3.2 Anomalie dell'acqua.....	pag 27
2.4 Ricerche sull'acqua.....	pag 29
II Parte: Termodinamica delle soluzioni.....	pag 32
Capitolo 3: Termodinamica delle soluzioni elettrolitiche.....	pag 33
3.1 Introduzione.....	pag 33
3.2 Soluzioni elettrolitiche.....	pag 33

3.3	Interazioni ione-solvente: modello di Born.....	pag 34
3.4	Interazione ione-ione: teoria di Debye e Hückel.....	pag 37
3.4.1	L'attività ionica.....	pag 37
Capitolo 4 : Termodinamica dei sistemi lontani dall' equilibrio.....		pag 45
4.1	Introduzione.....	pag 45
4.2	Sistemi complessi e auto-organizzazione.....	pag 45
4.2.1	Le biforcazioni.....	pag 46
4.2.2	Strutture dissipative.....	pag 49
4.3	Postulati e definizioni della termodinamica dei processi irreversibili...pag	53
4.3.1	Produzione di entropia e funzione di dissipazione.....	pag 53
4.3.2	Le equazioni fenomenologiche.....	pag 55
4.4	Cinetiche non lineari.....	pag 56
4.4.1	Stati stazionari.....	pag 57
III Parte: Metodi della ricerca sperimentale.....		pag 61
Capitolo 5: Materiali e metodi della ricerca sperimentale.....		pag 62
5.1	Materiali.....	pag 62
5.2	Metodi elettroanalitici.....	pag 62
5.2.1	Conduttimetria.....	pag 63
5.2.2	Potenziometria.....	pag 70
5.3	Calorimetria.....	pag 76
5.3.1	Calorimetria a flusso di calore: principio di funzionamento e strumentazione.....	pag 77
5.3.2	Trattamento dei dati: termodinamica delle soluzioni reali.....	pag 80
5.4	Metodi spettroscopici.....	pag 84
5.4.1	Spettroscopia atomica di assorbimento.....	pag 84
5.4.2	Metodo colorimetrico.....	pag 85
5.4.3	Risonanza magnetica nucleare.....	pag 85
IV Parte: Risultati.....		pag 87
Capitolo 6: Risultati.....		pag 88

6.1	Introduzione.....	pag 88
6.2	Analisi dei campioni.....	pag 89
6.3	Misure conduttimetriche.....	pag 89
6.3.1	Misure di conducibilità eccesso dipendenti dal tempo.....	pag 90
6.3.2	Titolazioni conduttimetriche: misure ad alta forza ionica.....	pag 91
6.3.3	Dipendenza della conducibilità dalla concentrazione di NaHCO_3 : misure a bassa forza ionica.....	pag 92
6.4	Misure potenziometriche.....	pag 94
6.4.1	Misure di pH.....	pag 94
6.4.2	Titolazioni potenziometriche.....	pag 95
6.5	Misure calorimetriche.....	pag 96
6.5.1	Calore di mescolamento dipendente dalla forza ionica.....	pag 97
6.6	Confronto tra misure di conducibilità elettrica e calore di mescolamento.....	pag 98
6.7	Misure di tempi di rilassamento.....	pag 98
V Parte: Discussione e conclusioni.....		pag 164
Capitolo 7: Discussione.....		pag 165
7.1	Misure conduttimetriche.....	pag 165
7.2	Misure potenziometriche.....	pag 181
7.3	Misure calorimetriche.....	pag 187
7.4	Misure di tempi di rilassamento.....	pag 200
Capitolo 8: Conclusioni.....		pag 201
(8.1)	Conclusioni.....	pag 201
Allegato "A".....		pag 202
Bibliografia.....		pag 215

Sommario

Il presente lavoro di tesi ha come oggetto lo studio delle proprietà chimico-fisiche delle soluzioni estremamente diluite.

Le soluzioni estremamente diluite, usate come farmaci omeopatici, da anni costituiscono oggetto di numerose ricerche in ambito scientifico sia dal punto di vista medico-clinico che biologico e chimico- fisico.

La tesi è sostanzialmente suddivisa in quattro parti:

I Parte : *Introduzione*

II Parte : *Termodinamica delle Soluzioni*

III Parte : *Metodi della ricerca sperimentale*

IV Parte : *Risultati*

V Parte : *Discussione e Conclusioni*

Nella parte introduttiva sono stati inseriti due capitoli. Il primo è una panoramica sulle soluzioni estremamente diluite, in cui viene descritta la tecnica attraverso la quale sono ottenute e cioè il processo iterativo di successive diluizioni e succussioni (violenta agitazione in senso verticale) e lo scopo della presente ricerca. In pratica, il capitolo contiene una trattazione bibliografica sui temi che costituiscono i più rilevanti spunti di ricerca e contemporaneamente di disputa, attualmente in corso, sul controverso argomento.

Il secondo capitolo è stato inserito allo scopo descrivere alcuni degli aspetti che riguardano il liquido acqua, ponendo particolarmente attenzione alle anomalie che lo contraddistinguono dal punto di vista chimico-fisico.

Recentemente l'interesse della ricerca scientifica nei confronti dell'acqua è notevolmente cresciuto e ciò è mostrato dalle numerose pubblicazioni esistenti al riguardo [1-4].

Il problema fondamentale che ci si pone è quello della determinazione della struttura di tale solvente, non ancora, del tutto, nota. E' accertato che le numerose, peculiari proprietà dell'acqua siano da attribuire alla presenza del legame idrogeno alla sua forza e soprattutto alla sua lunghezza.

I solventi impiegati per la preparazione delle soluzioni estremamente diluite, in questa tesi, sono per la maggioranza dei casi, costituiti da soluzioni acquose di bicarbonato di sodio a concentrazione nota.

L'ipotesi di partenza è che in seguito alla procedura di preparazione dei campioni, si determini nel solvente, una diversa organizzazione sovramolecolare, attraverso legami idrogeno.

Quindi, l'impiego di tecniche sperimentali appropriate, ai fini della determinazione delle variazioni nella struttura del solvente, acqua, hanno in qualche modo contribuito ad avvalorare l'ipotesi di partenza.

La seconda parte è dedicata alla teoria che costituisce un valido supporto alla discussione dei risultati sperimentali ottenuti. I capitoli riservati alla teoria, sono due: il primo, il capitolo 3, riguarda le interazioni che si stabiliscono in soluzione acquosa tra soluto e solvente, la cui natura determina il carattere non ideale delle stesse.

Particolare attenzione è stata rivolta alle soluzioni acquose di soluti ionici e alle interazioni ioniche che si stabiliscono in soluzione e quindi al loro comportamento termodinamico.

Il secondo capitolo della II parte, il capitolo 4, è rivolto alla termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio. L'inserimento di questo capitolo, nella tesi è conseguenza dell'interpretazione dei risultati sperimentali, ottenuti in questo corso di dottorato. I campioni studiati sono caratterizzati da numerose variabili, e come tali essi si comportano come sistemi complessi.

Il loro peculiare comportamento-chimico fisico suggerisce che gli strumenti, messi a disposizione dalla termodinamica classica, non sono adatti ad uno studio approfondito degli stessi. In particolare l'evoluzione temporale, con presenza di massimi, di grandezze quali la conducibilità elettrica specifica, il pH , e il calore di mescolamento con soluzioni di acidi e basi forti, conferma tali ipotesi di lavoro.

La terza parte della tesi è costituita da un solo capitolo, il capitolo 5, in cui sono racchiusi i metodi e gli strumenti adoperati nella ricerca sperimentale di questa tesi, e le teorie impiegate per il trattamento dei dati ottenuti.

Le tecniche impiegate sono state scelte con l'intento di determinare, per tali soluzioni, i parametri sperimentalmente accessibili e di confrontarne il valore con quello di soluzioni con uguale composizione, prese, come riferimento. In particolare il comportamento chimico-fisico delle soluzioni estremamente diluite è stato studiato attraverso misure di conducibilità elettrica, misure potenziometriche e calorimetriche.

Le prime, hanno permesso di confortare le ipotesi avanzate sulle modifiche strutturali, attraverso legami idrogeno, che i campioni subirebbero in seguito alla procedura di preparazione. Infatti, è possibile spiegare i valori elevati della conducibilità specifica misurati, rispetto a soluzioni della stessa composizione dei campioni usate come riferimento, ricorrendo al meccanismo di trasporto a

salto della conducibilità elettrica. Nelle soluzioni ad alta diluizione, in mancanza di molecole di soluto del principio attivo, la conducibilità elettrica è determinata dalla capacità degli ioni H^+ e OH^- di condurre la corrente elettrica e ciò avviene anche tramite il meccanismo a salto, il quale è favorito dalla presenza di legami idrogeno, in numero maggiore rispetto all'acqua. Tali valori si riferiscono al contributo omeopatico ottenuto sottraendo il contributo chimico derivante dalla presenza del bicarbonato di sodio, alla conducibilità specifica misurata.

Le seconde sono state eseguite ai fini di provare l'effettiva variazione della natura del solvente attraverso misure di pH , impiegando elettrodi sensibili all'attività dello ione H^+ e attraverso misure di $f.e.m.$, impiegando celle galvaniche con elettrodi sensibili all'attività dello ione Na^+ e Cl^- . In entrambi i casi, i risultati hanno fornito valide ragioni per poter rafforzare le ipotesi avanzate sulla presenza di una variazione della struttura del solvente.

Sono state eseguite misure di calori di mescolamento con acidi e basi forti, al fine di monitorare il comportamento dei campioni, studiando le interazioni che si stabiliscono in soluzione acquosa tra le molecole di soluto idratate e quindi, fra soluto e solvente. Queste interazioni possono fornire numerose informazioni sul fenomeno della variazione della natura del solvente acqua, nelle soluzioni ad alta diluizione. Le interazioni che hanno luogo in soluzione acquosa fra il solvente e le molecole di soluto possono determinare nuovi arrangiamenti nella struttura del solvente stesso, determinando la formazione di aggregati molecolari uniti da *network* di legami idrogeno.

Attraverso le misure di calore di mescolamento con soluzioni ponderali di acidi e basi si possono acquisire informazioni sulla ipotizzata diversa organizzazione strutturale del solvente acqua sfruttando la teoria di McMillan e Mayer [121].

Accanto allo studio delle proprietà di trasporto e delle proprietà termodinamiche delle soluzioni esaminate, sono state condotte misure spettroscopiche, impiegando la tecnica *NMR* per la determinazione dei tempi di rilassamento del sodio.

Nella parte dei risultati che, costituisce il cuore del lavoro sperimentale, sono riportati i dati ottenuti in forma di tabelle e grafici. Al fine di evidenziare, al meglio, il comportamento chimico-fisico esibito dalle soluzioni estremamente diluite, tutti i dati ottenuti sono stati *puliti* da eventuali contributi derivanti dalla presenza di *impurezze*, dovute al rilascio dei contenitori di stoccaggio.

L'ultima parte della tesi è incentrata sulla discussione dei risultati ottenuti, e quindi sulle conclusioni che è possibile trarre, in riferimento all'argomento trattato. Le principali conclusioni a cui si è pervenuti, nel corso di questo dottorato possono essere schematizzate come segue:

- La procedura di preparazione delle soluzioni estremamente diluite e cioè il processo iterativo di successive diluizioni e succussioni altera la struttura sovramolecolare del solvente in maniera tale da risultare permanentemente diversa da quella del solvente utilizzato, nell'arco temporale studiato.

- L'evoluzione temporale dei parametri chimico-fisici studiati, non è legata alla tendenza del sistema di raggiungere un minimo energetico e quindi una condizione di equilibrio.
- Un'interpretazione più autoconsistente è legata all'ipotesi di formazione di strutture dissipative descritte nell'ambito della termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio.
- La succussione potrebbe essere l'innesco per la formazione delle strutture dissipative e l'evoluzione temporale, dei parametri chimico-fisici studiati, potrebbe essere legata alla variazione del numero, delle dimensione o della forma delle stesse.

Extended abstract

The purpose of this study was to obtain information about the influence of successive dilutions and succussions (violent shaking) on the structure of water. "Extremely diluted solutions" (EDS) are solutions obtained through the iteration of two processes: 1:100 dilution and succussion. Those two processes are repeated until extreme dilutions are reached, so that the chemical composition of the end solution is identical to that of the solvent.

The heats of mixing of acid (HCl) and basic (NaOH) solutions with such EDS, their electrical conductivity and pH were measured. These results were compared with the analogous heats of mixing, electrical conductivity and pH of the untreated solvent with the same chemical composition.

The measurements were carried out as a function of the age of the samples. A relevant exothermic excess heat of mixing, and higher electrical conductivity and pH were found as respect to that attributable to the presence of electrolytes, determined through atomic absorbance.

Several models for water have been proposed in the attempt to explain the structure of water [1-4]. Recent studies on the physical-chemical properties of water put in evidence that it exhibits totally unexpected properties [5-12]. Rey [5] has shown that the network of hydrogen bonds in pure water is very different from that in an extremely diluted solution obtained by an iterative procedure of successive dilutions and succussions. One could deduce from those studies that water and aqueous solutions are complex systems, capable of auto-organising themselves as a consequence of little perturbations of various nature [13]. Lobyshev and co-workers have shown that the effect of very low concentrations and electromagnetic fields are long-scale reversible or irreversible [13]. realignments of the structure of the liquid. Recently, an important paper concerning the effect of dilution on molecules has been published [14]. Samal and Geckeler have observed that the clusters

size of fullerene-cyclodextrin, β -cyclodextrin, sodium chloride, sodium guanosine monophosphate, and a DNA oligonucleotide increased with decreasing concentration [14].

Perturbations of various nature (dilution with twice distilled water, addition of a solution at the same chemical composition of the sample and an increase of the concentration by the addition of solid sodium chloride) were imposed on the EDS and consequently their physical-chemical properties were studied. In particular, electrical conductivity data of the “simply” diluted EDS, by addition of twice distilled water, followed the expected proportionality with the dilution ratio, their temporal evolution was greatly modified, increasing with age.

Actually, in many cases, the conductivities of the “simply” diluted EDS were higher than those of the samples, of the same age, that were not subject to the dilution procedure. In such behaviour, called “constructive”, the experimental conductivity would more rapidly increase after water has been added. In water, the high mobility of the H^+ and OH^- ions under a gradient of electrical potential is explained through the hopping mechanism, as proposed by Grotthus [16]. The migration of these ions is strongly associated to the presence of clusters of water molecules formed through hydrogen bonds. The EDS, obtained by successive dilutions and succussions procedure exhibits a higher structuring of the solvent that could favour the hopping mechanism, and explain the higher value of conductivity, as well as the linear correlation of conductivity and excess heat. The EDS could self-organize to form aggregates characterized by an increase of the number and/or energy of the hydrogen bonds. This new phenomenon does not fit the framework of the thermodynamics of near equilibrium systems, and it seems obvious to base its interpretation on the thermodynamics of far from equilibrium systems.

The present study underlines the paramount importance of one parameter, time, among the others. Here, “time” refers to the age of the samples at which we measured the specific conductivity. The fact that time is among the parameters capable of modifying the physical-chemical picture, and therefore the sovramolecular structure of these solutions, supports the consideration that the EDS are far from equilibrium systems, capable of forming dissipative structures [15]. The variation of the physical-chemical parameters would then be caused by the variation of number and/or dimension and/or shape of such dissipative structures [15].

Two possible interaction mechanisms can be used for explaining the calorimetric behaviour of the EDS. The first mechanism implies that in the mixing with the EDS, the Na^+ and OH^- ions would more hydrate efficiently than in water. The ions present in probe solutions probably use in a preferential way the aggregates of water molecules found in the EDS solvent to build their hydration sphere, with a consequent increase of the heat of mixing. In the mixing process an increase of the average number of water molecules of hydration accounts for the exothermic effect [17]. The second mechanism: the increase of pH during the mixing with NaOH solutions could induce a reduction or a disruption of the aggregates of water molecules [18].

The occurrence of a maximum during ageing or a growth of the physical-chemical parameters with time leads to the conclusion that their temporal evolution does not depend on the slow attainment of equilibrium, an energetic minimum; on the contrary, these systems are far from equilibrium, dissipative structures. Following this interpretative line, the extremely diluted solutions form dissipative structures whose number and/or dimension increase at increasing the age.

The physical-chemical picture here presented allows to make the hypothesis that the procedure of iterative dilutions and succussions, is capable of modifying the physical-chemical features of water. The evolution of physico-chemical parameters with time leads to hypothesize the presence of a trigger effect on the formation of molecular aggregates, following the succession procedure.

In conclusion, the excess parameters are certainly bound to the variation of super molecular structure of the solvent water; the temporal evolution of the parameters are not due to the research of an energetic minimum, and a self consistent interpretation could be the presence of dissipative structures.

References

- [1] Wallqvist and R. D. Mountain, *Reviews in Computational Chemistry*, 13 (1999) 183 .
- [2] H. E. Stanley, S. V. Budyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, *Physica A*, 257 (1998) 213
- [3] H. E. Stanley, S. V. Budyrev, M. Canpolat, S. Havlin, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, *Physica D*, 133 (1999) 453.
- [4] C. H. Cho, S. Singh and G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* 103 (1996) 19.
- [5] L. Rey, *Physica A*, 323 (2003) 67.

- [6] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 396 (1998) 329.
- [7] S. Wourtersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *Science*, 278 (1997) 658
- [8] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, G. Brown, R. J. Saykally, *Science*, 275 (1997) 814
- [9] S. Woutersen, H.J. Bakker, *Nature*, 402 (1999) 507.
- [10] S. V. Shevkunov, A. Vegiri, *J. Chem. Phys.*, 11 (1999) 9303
- [11] J. Ropp, C. Lawrence, T. C. Farrar, J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (2001)
- [12] J. R. Errington & P. G. Debenedetti, *Nature*, 409 (2001) 318
- [13] V. I. Lobyshev, R.E. Shikhlinskaya and B.D. Ryzhikov, *J. of Molecular Liquids*, 82 (1999) 73.
- [14] S. Samal and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.*, (2001) 2224.
- [15] G. Nicolis, *Physics of far-equilibrium systems and self-organization*, in P. Davies, ed., *The New Physics*, Cambridge University Press, New York, (1989)
- [16] C. J. T. de Grotthus, *Ann. Chim. LVIII*, 58, 54- 74(1806)
- [17] G. Barone, G. Castronuovo, V. Crescenzi, V. Elia, and E. Rizzo, *J. Solution Chem.*, 3 (1978) 197.
- [18] V. Elia, M. Niccoli, *Ann. New York Acad. Sci*, 879 (1999) 241.

I PARTE:
INTRODUZIONE

Capitolo 1

Soluzioni estremamente diluite

1.1 - Introduzione

Le soluzioni estremamente diluite, che in seguito saranno indicate anche con l'acronimo *EDS* (*Extremely Diluted Solutions*), sono soluzioni acquose ottenute attraverso una particolare metodologia di preparazione che prevede l'iterazione di due processi: la diluizione e la dinamizzazione.

L'iterazione del processo è ripetuta fino all'estrema diluizione, al punto che la soluzione risultante ha una composizione identica a quella del solvente impiegato per la preparazione. I solventi utilizzati per la preparazione delle *EDS*, in questo lavoro di tesi, sono costituiti da soluzioni acquose di bicarbonato di sodio a concentrazione nota.

Le *EDS* costituiscono la base su cui si fonda la medicina omeopatica, pratica medica che rientra nella sfera più generale delle cosiddette “*medicine alternative*”. La medicina omeopatica utilizza alte diluizioni di sostanze derivate da animali, minerali o vegetali al fine di stimolare risposte di guarigione in individui colpiti da determinate patologie.

1.2 - Procedura di preparazione delle EDS

Per ottenere una *EDS*, indicata con la sigla 1 CH, 1 centesimale hanhemanniana (da Samuel Hahnemann, padre della medicina omeopatica), preceduta dal nome o dalla formula del principio attivo, si sottopone a succussione una soluzione all'1% in peso o in volume. Per preparare una soluzione 2 CH, 2 centesimale hanhemanniana, una parte della 1 CH è addizionata a 99 parti di acqua e la soluzione ottenuta viene succussa. Tale procedura è iterata fino all'ottenimento della diluizione desiderata. Esistono anche le diluizioni decimali indicate con DH, decimale

hanhemanniana, si hanno, quando ad 1 parte di soluzione n-1 DH vengono aggiunte 9 parti di acqua e, quindi, sottoposta a succussione ottenendo così la n DH.

Oltre alle centesimali e alle decimali, esistono anche le diluizioni *Korsakoviane* indicate con la sigla *K*. Tali diluizioni sono ottenute svuotando il contenitore con la soluzione più concentrata, lasciandone qualche goccia all'interno, riempiendolo con il solvente ed eseguendo poi la succussione.

E' facile intuire che, a partire dalla 3 CH, la composizione chimica della *EDS* tende velocemente a quella del solvente utilizzato per la preparazione.

La succussione è una violenta agitazione in senso verticale a cui è sottoposta la soluzione allo scopo di dinamizzarla. Viene eseguita mediante l'impiego di un opportuno apparato meccanico che fornisce 100 colpi in 6 secondi.

1.3 - Ricerca chimico-fisica

La ricerca può svolgere, nel campo delle indagini scientifiche sulle *EDS*, un ruolo fondamentale per discriminare certezze da ipotesi, stabilire i limiti di applicabilità, affinare le metodologie, oggettivare e misurare quanto è possibile, razionalizzare i concetti e controllare la qualità delle sperimentazioni.

Il problema fondamentale che si prospetta, facendo un'analisi dettagliata dei risultati in ambito scientifico è la loro scarsa riproducibilità. Giorgio Piccardi (1895-1972) sosteneva che:” [...] *anche nel caso di esperimenti che non siano ripetibili nei risultati in ogni momento scelto a piacere, questi meritano di essere oggetto di indagine scientifica; quanto detto significa che il criterio di riproducibilità, come verifica di validità scientifica, ammette delle eccezioni.*

In altre parole la riproducibilità degli esperimenti non può quindi essere considerata, in ogni caso, una discriminante assoluta tra il vero ed il falso della scienza.”[5].

L'assenza di molecole di principio attivo nel rimedio omeopatico, esclude la possibilità che esse prendono parte ad alcuna azione terapeutica. Nell'ambito di questo studio, minore attenzione è stata rivolta al solvente acqua, la cui struttura sovramolecolare è oggetto di numerose indagini scientifiche e non è ancora del tutto chiarita.

Il comportamento dell'acqua ha da sempre attratto l'attenzione di numerosi scienziati. Infatti, sono molti gli articoli al riguardo, recentemente pubblicati che hanno come oggetto il complesso comportamento dell'acqua. Numerosi modelli [6] sono stati sviluppati, per l'acqua, nel tentativo di chiarire la struttura di tale solvente. L'ipotesi di partenza consiste nell'assunzione che se il modello

è in grado di predire in modo soddisfacente le proprietà fisiche dell'acqua allora la struttura del liquido è individuata dal modello [7-9].

Recenti studi sulle proprietà chimico fisiche dell'acqua mettono in evidenza che, il liquido più studiato esibisce di comportamenti inaspettati [9-14]. Rey, in un suo lavoro [10] pubblicato nel 2003, ha mostrato che la struttura dell'acqua pura attraverso legami idrogeno è molto diversa da quella delle soluzioni estremamente diluite ottenute attraverso la procedura iterativa di successive diluizioni e succussioni. Si potrebbe dedurre da questi studi che l'acqua e le soluzioni estremamente diluite siano sistemi complessi, capaci di autorganizzarsi in seguito a perturbazioni anche piccole, di varia natura, come mostrato da Lobyshev e collaboratori [15]. Samal e Geckeler [16] hanno osservato che le dimensioni di *clusters*¹ di molecole di alcuni soluti, come il cloruro di sodio, la β -ciclodestrina, etc., aumentano al diminuire della loro concentrazione in soluzione. Un tentativo di approccio, nell'ambito della chimica-fisica sperimentale alla questione spettante la natura fisica delle soluzioni estremamente diluite, è stato realizzato da diversi studiosi, attraverso l'analisi di misure spettroscopiche e non solo.

Bisogna, innanzi tutto, porre l'accento sul fatto che le soluzioni estremamente diluite, dal punto di vista chimico, hanno la stessa composizione del solvente, di norma costituito da acqua o da acqua e etanolo; di conseguenza oltre il numero di Avogadro, non sono presenti molecole di soluto (principio attivo) in soluzione. Ciò comporta che, la ricerca in merito sia inevitabilmente affetta da difficoltà di varia natura nel riprodurre i risultati in modo univoco, e nel renderli statisticamente rilevanti.

Lo studio chimico-fisico, è stato svolto con l'intento di evidenziare un'ipotetica variazione strutturale che il solvente acqua subisce in seguito alla procedura di preparazione di diluizioni e successive succussioni.

Alcune ricerche [16-21], condotte sfruttando la tecnica di risonanza magnetica nucleare, mettono in evidenza, in alcuni casi le differenze che si registrano nel confronto tra spettri NMR di alte diluizioni con il controllo.

Particolarmente interessante è uno studio condotto da Demangeat *et al* nel 1992 [22], in cui è riportato il confronto tra i tempi di rilassamento magnetico nucleare delle estreme diluizioni di silice/lattosio, e il solvente, costituito da NaCl 0.9%. Lo stesso autore, recentemente, ha pubblicato un nuovo articolo riguardante sempre la tecnica NMR applicata alle alte diluizioni di silice/lattosio [23].

Le alte diluizioni di silice/lattosio, erano già state studiate da Davenas nel 1987, [24]che ne aveva dimostrato l'effetto biologico-stimolatorio sui macrofagi peritoneali del topo.

¹ I clusters o clatrati dal latino "clathrus" (inferriata), sono delle formazioni cave che le molecole d'acqua assumono disponendosi a rete attorno ad una cavità interna. In grado di accogliere molecole "ospiti".

Sono stati pubblicati diversi articoli in cui le variazioni nelle proprietà delle alte diluizioni sono messe in luce attraverso l'utilizzo di tecniche spettroscopiche e l'analisi di spettri IR e RAMAN [25-27]. In un lavoro pubblicato nel 1992 [28] sono riportate misure di assorbimento UV ($\lambda = 190$ nm) eseguite su campioni di alte diluizioni di *NaCl*, *HNO₃* e *NaOH*. I risultati mostrano una diminuzione caratteristica dell'assorbimento.

Usando la tecnica della *termoluminescenza*², Rey, nel 2003 in un articolo pubblicato su *Physica* [29], ha mostrato che alte diluizioni di *cloruro di litio* e *cloruro di sodio* (10^{-30} gcm⁻³) se irradiate con *raggi-X* e *raggi- γ* a 77 K e progressivamente riscaldate a temperatura ambiente, producono il fenomeno della termoluminescenza caratteristico delle soluzioni originali dei rispettivi sali. Questa variazione è stata attribuita ad una variazione dei legami idrogeno delle soluzioni estremamente diluite dei due sali.

1.4 – Scopo del lavoro

Il lavoro sperimentale condotto in questi tre anni di dottorato, si inserisce nel filone di ricerca riguardante le soluzioni estremamente diluite e approfondito nel laboratorio in cui la tesi è stata svolta. Tale ricerca tenta di dare un contributo scientifico, dal punto di vista chimico-fisico, alla natura dei comportamenti esibiti dalle soluzioni estremamente diluite, esulando dall'aspetto terapeutico, quando esse sono usate come farmaci omeopatici.

I lavori condotti sull'argomento [30-36] hanno lo scopo di studiare le *EDS* e di testare la validità dell'ipotesi in base alla quale la particolare tecnica di preparazione e la presenza iniziale di molecole di soluto di varia natura potrebbero determinare un'alterazione della natura del solvente acqua.

1.5 – I rimedi omeopatici

I farmaci, indicati con il termine medico di *rimedi omeopatici*, esplicano la loro azione, basandosi sul principio empirico detto di '*similitudine*'. Secondo questo principio, una patologia può essere curata somministrando al paziente una sostanza che, in un individuo sano, determina sintomi simili a quelli provocati della malattia stessa, da qui il detto "*simila similibus curentur*".

² La termoluminescenza è una tecnica applicata allo studio della struttura dei solidi, in principal modo ai cristalli ordinati. Consiste nell'attivare il campione a basse temperature utilizzando energia radiante come UV, raggi- X, raggi- γ etc..Quando il campione irradiato è riscaldato, si osserva l'emissione caratteristica di energia sotto forma di luminosità

Tutti gli esperimenti e i dati riguardanti la sintomatologia causata da centinaia di sostanze di origine animale, vegetale o minerale, sono contenuti nella cosiddetta “*Materia Medica*”[37] che continuamente è aggiornata.

E' stato il medico tedesco, Samuel Hahnemann (1755-1843), a gettare le basi della medicina omeopatica, sperimentando personalmente la validità terapeutica dei rimedi omeopatici e racchiudendo in numerosi scritti le sue ricerche, Nel 1810 pubblicò il suo *Organon der rationellen Heilkunde* (“Compendio dell’arte del guarire”), nel quale esponeva i principi della medicina omeopatica. Il volume fu edito in sei edizioni successive, e ancora oggi costituisce il testo fondamentale per chi si accinge allo studio dell’omeopatia

La preparazione delle soluzioni estremamente diluite, avviene seguendo un protocollo ben preciso, stabilito dalle varie farmacopee omeopatiche, a seconda del tipo di rimedio da realizzare. Essa consiste in un processo di diluizione seriale e di successiva succussione. Storicamente il processo di succussione trova le sue ragioni di esistere nel fatto di conferire omogeneità alla soluzione diluita; soltanto in seguito si è avuto modo di verificare che è necessario ai fini di un maggior effetto terapeutico dei rimedi omeopatici.

L’estrema diluizione è il risultato di una serie di esperienze condotte da Hahnemann, il quale, somministrando dosi molto basse dei rimedi ai pazienti, verificò la scomparsa del sintomo della patologia o la comparsa a seconda della sperimentazione. Questo tipo di esperienze lo condussero a notare un progressivo aumento del potere terapeutico del farmaco al diminuire della quantità somministrata e, quindi, all’aumentare della diluizione del principio attivo utilizzato.

Per la preparazione delle *EDS* si parte da *Tinture Madri(TM)*, vale a dire da soluzioni caratterizzate dall’aver massima concentrazione del principio attivo.

Le tinture madri sono soluzioni idroalcoliche di diversi principi attivi di svariata origine ottenute mediante la procedura di estrazione con solvente, quale alcool etilico, e aggiunta di acqua in varie percentuali. Se il materiale di partenza è insolubile si procede a polverizzazione e triturazione con lattosio, in seguito si porta in soluzione idroalcolica.

1.5.1 - Reperibilità delle materie prime

Le sorgenti, dalle quali si attinge, per rinvenire le materie prime o droghe, ai fini della preparazione dei rimedi omeopatici, sono di svariata natura:

- 1) Origine vegetale. Circa il 60% [38] dei rimedi omeopatici, hanno come principio attivo un derivato di origine vegetale. In particolare ci sono diversi tipi di semi, bulbi e piante o parti di esse, come lo stelo, il fiore o la radice che, di solito, sono impiegate. Esempi di piante

utilizzate come sorgenti di droghe sono: *Arnica montana*, *Aconitum napellus*, *Calendula officinalis*, *Chamomilla*, *Ipecacuana* e *Bryonia* [39]. Sono, altresì impiegati, bulbi di *Allium sativa* e semi essiccati di *Nux vomica* e *Ignatia*.

- 2) Origine animale. Questo tipo di sorgente, costituisce il 20% dei principi attivi impiegati per la preparazione dei farmaci omeopatici. Esempi sono l' *Apis mellifica* derivato dal miele delle api, *Sepia officinalis* che si estrae dall'inchiostro del mollusco e la *Tarantula ispanica*, veleno estratto dal ragno. [40]
- 3) Origine minerale e chimica. I materiali di origine minerale che si utilizzano sono l'argento metallico, l'oro metallico, lo zinco e così via. Mentre, i composti chimici inorganici e organici, utilizzati, sono numerosi. Alcuni esempi: il cloruro di sodio (*Natrum muriaticum*), cloruro di magnesio (*Magnesium muriaticum*), ossido di arsenico (*Arsenicum Album*), acido lattico (*Acid lactic*), glicerolo (*Glycerium*) etc.

1.5.2 - Studi clinici

Lo scopo della ricerca clinica è principalmente quello di stabilire l'efficacia o meno di un determinato trattamento, testando il rimedio omeopatico sull'uomo. Mentre, sulla plausibilità di un ipotetico meccanismo d'azione del farmaco, fa fede la ricerca empirica o di base, che attinge risorse da sperimentazioni condotte su animali, o da tecniche di laboratorio che mettono a disposizione sofisticate strumentazioni, per l'ampliamento delle conoscenze in tale ambito.

Negli ultimi anni, l'impiego di medicine omeopatiche è considerevolmente aumentato. In Inghilterra, il ricorso a medici omeopatici, aumenta del 39% l'anno; circa il 42% di pazienti, visti da medici generici, ha riferito di aver usato rimedi omeopatici.[Wharton and Lewith]. In Olanda il 47%, dei medici di base usa metodi terapeutici complementari soprattutto omeopatia (40%); in Francia, un terzo dei medici di base utilizza metodi terapeutici non convenzionali[Fisher and Ward, 1994]. Innumerevoli sono le riviste, medico-scientifiche ufficiali, e di portata internazionale che, trattano la materia omeopatica in termini di indagine clinica e statistica sui risultati, disquisizioni sull'effetto placebo e ricerche in doppio cieco. [40-51]. Di particolare interesse è il lavoro condotto nel 1998 da Shealy *et al* [52] in cui, si riporta uno studio in doppio cieco eseguito con procedure approvate ufficialmente, sul confronto tra i rimedi omeopatici e l'acetaminofenone nella terapia dei dolori da osteoartrite, eseguito su un campione di 65 persone: il 55% dei pazienti trattati con i farmaci omeopatici ha dichiarato di aver tratto benefici dalla cura e una parte di essi hanno richiesto il proseguimento della terapia. Seppur non statisticamente validi, i risultati hanno permesso di

ritenere, a livello terapeutico i due medicinali paragonabili, anzi il trattamento con il rimedio omeopatico esclude l'insorgere di eventuali effetti indesiderati, legati alla cura.

Uno studio di particolare rilievo pubblicato su *British Medical Journal*, nel 1991, da J.Kleijnen *et al* [53] riguarda la *meta-analisi* di indagini cliniche più menzionate. Su 107 studi eseguiti sui rimedi omeopatici 81, e quindi il 77% hanno manifestato effetti positivi.

1.5.3 - Ricerca su animali e piante. Studi *in vitro*

Le ricerche, condotte su animali, sono essenzialmente costituite da studi preliminari che rivestono, parimenti, un ruolo fondamentale nella ricerca omeopatica. Essi sono rivolti, in principal modo, alla risoluzione di problematiche riguardanti la legge di similitudine ed il meccanismo di preparazione dei rimedi. Sono stati pubblicati diversi lavori su questo argomento. [54-59] In particolare in uno studio condotto da Cambar *et al* nel 1983 [60] e ripreso da Guillemain *et al* nel 1984 [61] si fa riferimento al fenomeno della nefrotossicità. Alcuni ratti trattati con Mercurius corrosivus 9 CH e 15 CH risultavano essere efficacemente protetti, in termini di diminuzione della mortalità, dalla tossicità di quantità medio-alte (5-6 mg/Kg) di mercurio.

De Gerlache e Lans, nel 1991 [62] utilizzarono un noto modello sperimentale di cancerogenesi, ai fini della valutazione dell'effetto di sostanze cancerogene estremamente diluite, e di promotori di tumori nel ratto, in cui il cancro era stato indotto con elevate dosi delle medesime sostanze. Le sostanze in questione, sono la 2-acetilaminofluorene e fenobarbitale. Dalla ricerca è emerso che la terapia con 2-acetilaminofluorene 9 CH e fenobarbitale 9 CH, ha ritardato la comparsa di tumori in modo rilevante rispetto a ratti trattati con effetto placebo.

Anche la ricerca in botanica, in particolare gli studi *in vitro*, ha prodotto risultati notevoli, indubbiamente non imputabili ad effetto placebo.[63-65]. Il gruppo di Boiron nel 1991, ha mostrato, attraverso lo studio dell'indice mitotico, che le colture di fibroblasti, se trattate con HgCl₂ 5 CH, sono protette da intossicazioni provocate da dosi molto alte di mercurio. [66]

Recentemente (2003) è stato pubblicato un articolo su *Biochimica and Biophysica* in cui si riporta uno studio sull'effetto inibitorio di alte diluizioni di 3,5-diclorofenolo sulla luminescenza del batterio *Vibrio fischeri*[67].

Particolarmente interessante è lo studio condotto dal gruppo di ricerca di Bologna [68] nel 1997 sulla crescita dello stelo di alcune piantine, in presenza e in assenza di una dose tossica (sub-letale) di arsenico. Aggiungendo alla coltura, *Arsenicum Album D45*, si è registrato un effetto protettivo dall'azione tossica esercitata dall'arsenico.

I primi articoli [69-70], pubblicati da Poitevin nel 1985 e 1986, relativi all'effetto delle estreme diluizioni sui basofili, riferirono che la degranolazione *in vitro* provocata da diversi allergeni, poteva essere inibita da rimedi omeopatici in diluizioni C9 e C15 di *Apis mellifica*. Tali studi furono confermati e ampliati negli anni successivi [71,72] dallo stesso gruppo di ricerca.

1.6 - Ipotesi sul meccanismo d'azione

Due sono gli aspetti fondamentali che emergono, quando si formulano ipotesi sulla plausibilità del meccanismo d'azione dei rimedi omeopatici: la legge di similitudine e l'azione farmacodinamica del principio attivo alle estreme diluizioni.

E' stato mostrato che le droghe utilizzate nella preparazione dei rimedi esibiscono due effetti biologici diversi, a seconda delle dosi utilizzate [73]: in concentrazione elevata, esse determinano i sintomi della patologia a cui si riferiscono, mentre altamente diluite eliminano o riducono tali sintomi. Principi attivi che esibiscono questo duplice comportamento sono il mercurio, la morfina, etc. In altri casi il duplice effetto è assente in quanto anche le tinture madri impiegate sia tal quali che a basse dosi sono curative; esempi sono la *Passiflora*, *Nux Vomica* etc. Le differenze tra le basse e le alte diluizioni sono, probabilmente, attribuibili ad un diverso meccanismo d'azione: sembrerebbe esistere una 'concentrazione critica' di principio attivo, compresa tra le basse e le alte diluizioni che, laddove termina l'effetto di induzione del sintomo patologico, ne determina la efficacia terapeutica.

Tale dose critica, potrebbe dipendere dalla risposta individuale al trattamento. [73].

Assodato che, l'azione biologica-dinamica delle soluzioni estremamente diluite non può essere spiegata attraverso un meccanismo chimico molecolare, in quanto non esistono molecole di soluto in soluzione, si può ipotizzare che l'interazione del farmaco, con il sistema biologico, sia di tipo fisico. In particolare si assume che la natura delle interazioni, con il sistema biologico, sia da ricercarsi una nuova strutturazione sovramolecolare che, il solvente acqua, impiegato per la preparazione delle *EDS* usate come farmaci omeopatici, assume in seguito al protocollo iterativo di diluizioni e succussioni

Diversi sono stati i modelli proposti, nel corso degli anni al fine di giustificare l'azione medicamentosa degli omeopatici [74-78], si ipotizza che l'acqua modificata dal punto di vista chimico fisico costituisca il veicolo attraverso il quale il farmaco, chimicamente assente nelle alte diluizioni, trasmetta l'informazione specifica al sistema bersaglio in grado di elaborarla, al fine di ricavarne un effetto positivo e stimolante per l'intero organismo.

Secondo alcuni autori [79,80], l'acqua sarebbe in grado trasferire l'informazione grazie alle sue peculiari proprietà, in particolare quella di formare degli aggregati molecolari in forma di *clusters* vuoti e stabili, che in seguito alle diluizioni e succussioni aumenterebbero in numero. Non esiste però una base fisica, per giustificare tale modello e come gli aggregati permangono per un tempo imprecisato, in forme definite e stabili. Altri studiosi [81,82], sosterrrebbero l'ipotesi che il comportamento delle estreme diluizioni, sia associabile a quello dei "*sistemi complessi*" e cioè a sistemi costituiti da elementi interconnessi tra loro in cui esistono zone nelle quali la configurazione dei componenti è estremamente instabile, tanto che anche piccole ed infinitesimali perturbazioni possono portare variazioni nella struttura, e altre zone che invece possono mantenere una configurazione stabile.

I sistemi complessi, quali gli organismi biologici, si collocano nell'ambito dei sistemi lontani dall'equilibrio termodinamico, a causa della loro natura interattiva. Pertanto, mostrano un'elevata sensibilità nei confronti delle condizioni iniziali, di un qualunque processo evolutivo a cui prendono parte e del tempo di evoluzione.

La natura dei fenomeni esposti, resta ancora sconosciuta, ma appare evidente che va ricercata nel peculiare comportamento chimico-fisico che il solvente acqua, esibisce in seguito al processo di diluizione e succussione.

Capitolo 2

L'acqua: struttura e proprietà

2.1 - Introduzione

L'acqua è una sostanza basilare per la vita: costituisce il fondamentale componente del protoplasma cellulare³.

L'acqua costituisce circa il 70% del peso corporeo dell'uomo, il 90% del peso dei vegetali e in alcuni organismi invertebrati marini raggiunge addirittura il 95% del peso totale. Cooperata anche con gli stadi di modificazione della crosta terrestre, è in grado sciogliere molteplici sostanze, è quindi un solvente naturale, ed influenza in maniera decisiva il clima.

L'acqua ha una struttura e un comportamento dinamico, nonostante la semplicità della sua molecola, esibisce un atteggiamento complesso nelle transizioni di fase ed allo stato liquido. I suoi comportamenti e l'interazione con le sostanze sciolte in essa, sono oggetto di studi di chimica e fisica che occupano interi trattati.

2.2 - Struttura della molecola d'acqua

Chimicamente, l'acqua è un composto formato da 11,19% di idrogeno e 88,81% in peso di ossigeno. La composizione e la formula sono state definite dalle esperienze di H. Cavendish (sintesi da idrogeno e ossigeno) e di A.L. Lavoisier (scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno) entrambe del 1781. In figura 2.1 è riportata una rappresentazione grafica della molecola d'acqua in cui si evidenzia la sua caratteristica forma a V.

³ Il protoplasma cellulare è una soluzione colloidale macromolecolare in cui, l'acqua rappresenta l'elemento disperdente; carboidrati, proteine, sali, grassi e altre sostanze chimiche, sono disciolti e portati in soluzione acquosa, per favorire le numerose reazioni chimiche necessarie ai cicli fisiologici.

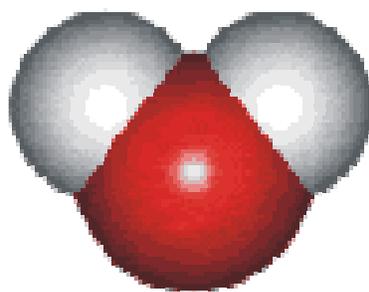


Figura.2.1

Più esattamente è costituita per circa il 99,98% dagli isotopi ^1H e ^{16}O , e per il rimanente dagli isotopi ^2H (deuterio) e ^3H (tritio), ^{17}O , e ^{18}O .

Nella molecola dell'acqua i due legami, $\text{H} - \text{O} - \text{H}$, sono equivalenti e formano un angolo di circa 105° (Fig. 2.2), la distanza dei due atomi di idrogeno dall'ossigeno è di circa $0,96 \text{ \AA}$.

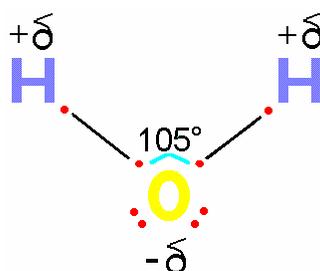


Figura 2.2

La geometria della molecola e la natura degli atomi che la costituiscono giustificano il carattere polare dell'acqua. La distribuzione della densità elettronica della molecola mostra che la densità più alta è circoscritta all'atomo di ossigeno.

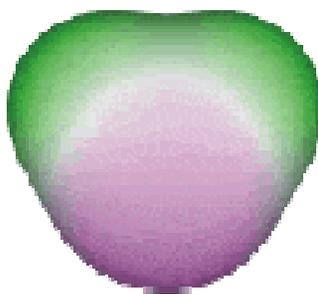


Figura.2.3

In figura 2.3 è mostrata la distribuzione di carica sulla molecola: il colore verde indica la carica positiva distribuita sugli atomi di idrogeno, mentre la carica negativa sull'atomo di ossigeno è colorata in rosa. La distribuzione di carica dipende fortemente dalla geometria atomica e dal metodo impiegato per il calcolo. Si può facilmente dedurre che sull'atomo di ossigeno, la carica è pari circa $0.7e$ (lo stesso valore di carica, ma con segno positivo è ugualmente distribuita sui due atomi di idrogeno) per una molecola isolata [83].

2.3 - Liquido acqua

Le interpretazioni del comportamento dell'acqua allo stato liquido possono essere, in genere, formulate in termini di interazioni a corto raggio, quali le *forze di Van der Waals e i legami idrogeno*.

Questo tipo di interazioni, fanno sì che le molecole d'acqua siano connesse tra di loro in una specie di *network*. Il liquido può essere definito come un insieme omogeneo ma irregolare di molecole.

Due aspetti, fondamentali, emergono, quando si avanzano ipotesi sulla struttura dell'acqua allo stato condensato. Il primo riguarda le interazioni che si stabiliscono tra le molecole vicine. In un ipotetico modello in cui le molecole d'acqua si suppongono di forma tetraedrica interallacciate tra di loro, in modo caotico, si deve assumere che l'energia totale di N molecole dipenda dalla somma delle energie di interazione tra ciascuna coppia di molecole. Inoltre, bisogna tener conto dell'influenza di altre molecole vicine sul legame di una coppia di esse, che si manifesta nell'attuazione di interazioni multiple a cascata che possono notevolmente variare il comportamento casuale, introducendo fenomeni di *cooperatività* a di *coerenza*.

Il secondo aspetto riguarda ciò che si verifica, quando, una molecola di un soluto viene sciolta o immersa in acqua. Il risultato di questa azione è una modifica della struttura dell'acqua dipendente dalle caratteristiche chimico-fisiche della nuova molecola. All'interfaccia tra le molecole di soluto e quelle di solvente acqua, si determinano riorganizzazioni della struttura del liquido, che tende ad assumere nuove configurazioni anche a distanze notevoli dalle molecole di soluto.

2.3.1 - Legame idrogeno

Nell'acqua, ogni atomo di idrogeno è legato covalentemente all'ossigeno di una molecola (470 kJ mol^{-1}), ma esibisce un'attrazione addizionale (circa 23.3 kJ mol^{-1}) verso gli atomi di ossigeno vicini di altre molecole, orientate favorevolmente [84]. Il legame idrogeno che ne scaturisce, è in parte di natura elettrostatica, circa il 90%, e in parte covalente. La forza di un legame idrogeno dipende dalla sua lunghezza e dall'angolo[85]. La dipendenza con la lunghezza è molto importante, infatti è stato dimostrato che la forza del legame idrogeno decade esponenzialmente con la distanza. Alcuni ricercatori, propongono come distanza massima per un legame idrogeno, 3.10 \AA .

L'acqua liquida è costituita sia da legami idrogeno, caratterizzati da una breve lunghezza, elevata forza e linearità che da legami idrogeno di lunghezza maggiore, deboli e non lineari, con numerose situazioni intermedie a questi due estremi. Una lunghezza piccola in un legame idrogeno è fortemente correlata con la sua linearità [86]. La lunghezza di un legame idrogeno varia con la temperatura e la pressione mentre in un legame covalente le lunghezze variano molto meno con la temperatura e la pressione.

La figura 2.4 [87] mostra che piccole variazioni percentuali nella lunghezza di legami idrogeno in acqua possono dar luogo a grandi variazioni percentuali in alcune sue proprietà fisiche, come il punto di fusione, il punto di ebollizione, densità e viscosità.

Alcune di queste potenziali variazioni possono essere poco significative ai fini della partecipazione dell'acqua ai processi biologici, mentre altri sono di vitale importanza.

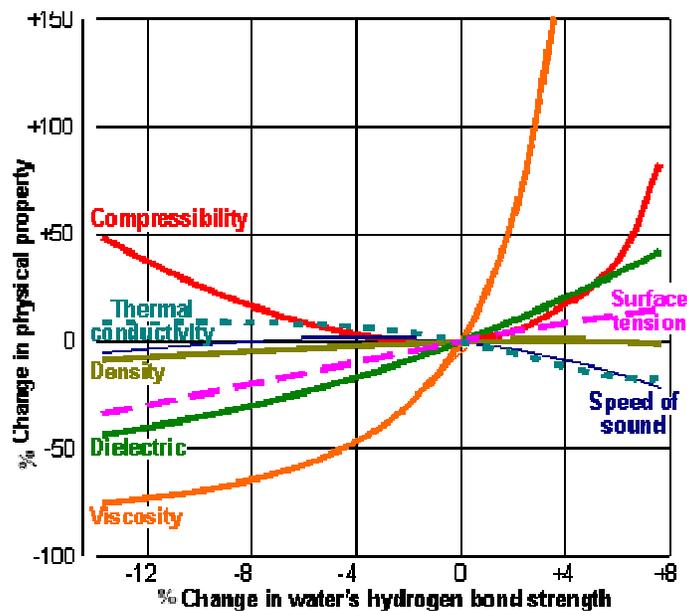


Figura 2.4 Variazione delle proprietà fisiche dell'acqua con la lunghezza del legame idrogeno

2.3.2 - Anomalie dell'acqua

Dal punto di vista chimico-fisico, l'acqua presenta numerose anomalie che probabilmente sono ascrivibili alla presenza del legame idrogeno, con il suo potenziale intermolecolare altamente direzionale. Il legame idrogeno è responsabile dell'arrangiamento tetraedrico locale, peculiare di tale liquido.

La tabella 1 mostra alcune delle numerose proprietà chimico-fisiche anomale dell'acqua. Ad esempio, l'acqua liquida è più densa del ghiaccio, e la sua densità varia in un modo inconsueto. La massima densità dell'acqua allo stato liquido si ottiene a 4 °C e non a 0 °C, come ci si potrebbe aspettare.

Tabella 1 Proprietà chimico fisiche dell'acqua

Proprietà	Valore/unità di misura
Densità	999,975 kg m ⁻³
Volume molare	18.0182 cm ³
Punto di fusione	0.00 °C
Punto di ebollizione	100 °C
T di transizione vetrosa	-137 °C
Entalpia di vaporizzazione	45.054 kJ mol ⁻¹
Entalpia di fusione	6.00095 kJ mol ⁻¹
Coefficiente di espansione	0.000253 °C ⁻¹
Compressibilità isoterma	0.453 GPa ⁻¹
Coefficiente di diffusione	0.23 O/ps
Costante dielettrica	78.4
Momento di dipolo, μ^z	3.0 D
Polarizzabilità, α	1.470 O ³
Tensione superficiale	72.0 mJ m ⁻²
Viscosità	0.01002 Poise
Calore specifico (c_p)	75.327 J (mol K) ⁻¹
pK _w	13.9991

Tale comportamento, insolito, indica che, col variare della temperatura, avvengono dei cambiamenti nella struttura dell'acqua liquida, il che è stato oggetto di discussioni scientifiche per molti anni.

L'acqua mostra un'elevata viscosità, tensione superficiale e calore di vaporizzazione; ha un basso coefficiente di espansione e una bassa compressibilità. Essa esibisce un valore del tempo di rilassamento T_2 , spin-lattice molto piccolo a basse temperature; il valore di questo parametro dipende dalla struttura del liquido e la sua variazione è molto più piccola con la temperatura di quanto ci si aspettasse. Presenta una capacità termica specifica, sia a pressione costante che a volume costante, molto alta, e le sue soluzioni non hanno comportamento ideale.

Un indice della complessità molecolare dell'acqua è costituito dal valore del suo *calore specifico a volume costante*, confrontato con quello dedotto sulla base del *principio di equiripartizione dell'energia*, per intervalli di temperature nei quali sono stabili le varie fasi a pressione ambiente.

Il confronto suggerisce che, mentre per lo stato gassoso i gradi di libertà, previsti (escludendo ovviamente le vibrazioni) sulla base della formula molecolare H_2O , portano a prevedere un valore C_v in accordo con l'evidenza sperimentale, le cose stanno diversamente per la fase liquida e quella solida. Il fatto che il valore sperimentale di $C_{v(l)}$ sia molto maggiore di quello calcolato, suggerisce che l'effettivo numero di gradi di libertà è superiore a quello prevedibile per una semplice molecola triatomica. In altri termini, l'elevato C_v indica che l'acqua liquida è costituita da molecole H_2O

associate tra loro. Il divario più contenuto tra dato sperimentale e valore calcolato per $C_{v(s)}$ indica un “*eccesso*” di energia vibrazionale, cioè l’ esistenza di moti vibrazionali, che sono in parte accoppiati con quelli intramolecolari.

Alla complessità molecolare dell’acqua liquida si devono gli elevati punti di fusione e di ebollizione, nonché le “*anomale*” coordinate del punto critico, rispetto agli stessi punti di composti di analoga formula minima, come H_2S (Figura 2.4 [87]).

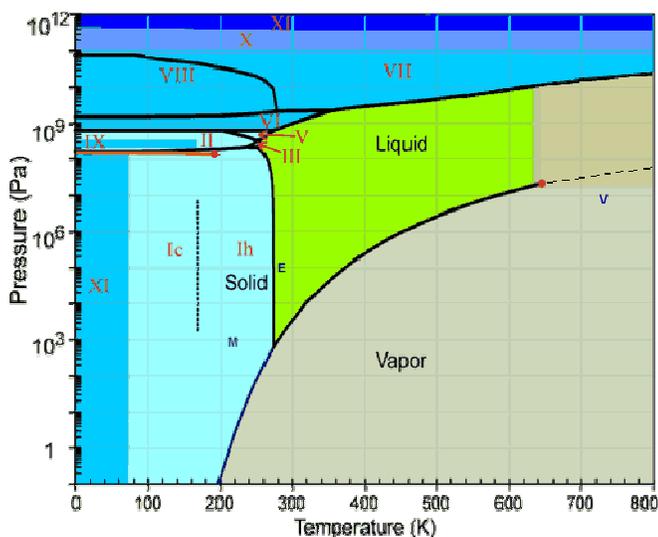


Figura 2.5 Diagramma di stato dell’acqua

2.4 - Ricerche sull’acqua

In letteratura sono presenti numerosi articoli [15,28, 88-93] che hanno come oggetto l’acqua, il cui scopo attraverso differenti tipi di approccio sia teorico che sperimentale, è quello di offrire un contributo alla comprensione della struttura.

Ad esempio, le anomalie dell’acqua che avvengono nella regione sottoraffreddata sono state razionalizzate con la presenza, nel diagramma di stato di figura 2.5 [87], di una linea di transizione di fase liquido-liquido che termina in un punto critico [88]. In tale ipotesi il liquido può esistere in due fasi di diversa densità, indicate come liquido ad alta densità (*HDL*), e liquido a bassa densità (*LDL*), dall’analogia con le note fasi amorfe del ghiaccio.

Si è osservato infatti, che la curva di fusione del *ghiaccio IV* sembra subire una discontinuità, precisamente nel punto proposto per la linea di transizione di fase liquido-liquido. Dai dati sperimentali è stata calcolata una possibile superficie potenziale ed una corrispondente equazione di stato per l'acqua, dalla forma della quale sono state stimate le coordinate del punto critico.

Dal diagramma di fase dell'acqua in figura 2.4 [87] è possibile osservare che a temperatura ambiente e a pressione di 7 kB circa, l'acqua transisce a *ghiaccio VI*.

Lo [28] propone un modello secondo il quale le molecole d'acqua che circondano uno ione si trasformino in *ghiaccio VI*, a causa della pressione esercitata su di esse dallo ione stesso. Il valore della pressione che uno ione esercita sulle molecole d'acqua che lo circondano è dato da

$$(2.1) \quad P = \frac{\eta e^2}{4\pi\epsilon r^2 d^2}$$

Dove ϵ è la permittività del mezzo, η è un fattore di scala pari a 0.1837, e carica dell'elettrone, d dimensione delle molecole di acqua pari a 0.278 nm e r è la distanza tra le cariche.

Gli autori indicano le strutture, che le molecole d'acqua formano intorno agli ioni, con il nome di I_E , per sottolineare il fatto che sono dovute all'azione di un campo elettrico. La condizione necessaria per l'esistenza di strutture stabili di questo tipo è che la loro velocità di formazione sia maggiore di quella di distruzione. Secondo il modello riportato dagli autori, il numero e le dimensioni di queste strutture, dipende dall'agitazione della soluzione secondo un meccanismo non noto. Alcuni modelli proposti per l'acqua prevedono il coinvolgimento degli effetti di orientazione elettrostatica e i siti di *Lennard-Jones*, che possono coincidere o meno con uno o più siti carichi. L'interazione di Lennard-Jones spiega la dimensione delle molecole. Tale interazione è repulsiva a piccole distanze, assicurando che la struttura non collassi a causa delle forze elettrostatiche. A distanze intermedie risulta attrattiva, anche se non è direzionale e compete invece con le interazioni attrattive elettrostatiche, che sono unidirezionali. Questa competizione assicura una tensione fra una rete tetraedrica espansa ed una collassata non direzionale. Il potenziale di Lennard-Jones è costituito da due termini uno repulsivo e l'altro attrattivo:

$$(2.2) \quad V_r = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Nell'espressione (3.2), r indica la separazione tra i centri delle molecole e il parametro ϵ è uguale al minimo dell'energia potenziale, ovvero all'energia corrispondente al "fondo della buca"

di energia potenziale come mostrato in figura 2.6 , in cui si riporta l'energia potenziale per il modello *SPC/E*[94.]

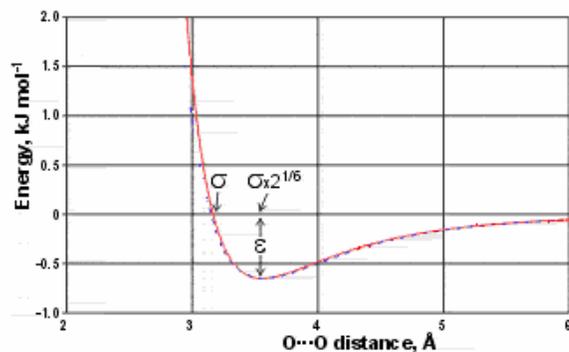


Figura 2.6

Il parametro σ , è uguale alla minima distanza di approccio di due molecole che entrano in collisione e che hanno energia cinetica iniziale uguale a zero.

Generalmente ogni modello è sviluppato per fittare bene una particolare proprietà fisica (per esempio la densità anomala, la funzione di distribuzione radiale o i parametri critici). Se sono in grado di riprodurre anche altri parametri fisici, questo assicura la loro utilità [95,96].

II PARTE:
TERMODINAMICA DELLE
SOLUZIONI

Capitolo 3

Termodinamica delle soluzioni elettrolitiche

3.1 - Introduzione

La gran parte delle soluzioni segue la teoria delle *soluzioni ideali* soltanto in un intervallo ristretto di concentrazioni di soluto. Ciò vuol dire che la maggior parte delle soluzioni non esibisce un comportamento ideale, e tra queste sono incluse le soluzioni elettrolitiche. In particolare le soluzioni ioniche presentano deviazioni ben definite dall'idealità già in condizioni piuttosto diluite.

3.2 - Soluzioni elettrolitiche

Le soluzioni elettrolitiche costituiscono la categoria più diffusa di conduttori ionici e includono le soluzioni acquose e non, e miste di soluti *ionofori* e *ionogeni*.

I primi sono solidi ionici, quale ad esempio NaCl, il cui reticolo, è tenuto insieme da forze elettrostatiche tra ioni di carica contraria.

Se un cristallo ionico è posto in un solvente polare quale l'acqua, in base al valore della costante dielettrica del solvente che bagna la superficie del cristallo, le forze elettrostatiche che mantengono gli ioni superficiali legati al reticolo diminuiscono di intensità. In questo modo, gli ioni lasciano la superficie del cristallo e vanno in soluzione come ioni mobili, acquisendo la facoltà di migrare sotto l'azione di un gradiente di potenziale elettrico.

Le interazioni ione-dipolo che si stabiliscono in soluzione danno luogo alla formazione di aggregati denominati *ioni solvatati*.

Le soluzioni di sostanze ioniche contengono cationi e anioni che, sono separati l'uno dall'altro e liberi di muoversi in soluzione. Il movimento di questi ioni è dovuto all'energia termica che essi

possiedono. Se questi ioni si muovessero liberamente seguirebbero la *legge di Henry*⁴ e le loro soluzioni obbedirebbero alle leggi sulle soluzioni ideali.

Le soluzioni ioniche deviano dalla teoria delle soluzioni ideali a causa delle interazioni coulombiane che esistono tra corpi carichi come gli ioni.

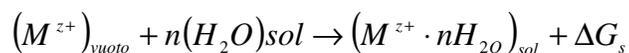
L'interazione coulombiana abbassa l'energia di due ioni di carica opposta ed innalza quella di due ioni di carica uguale. Questa interazione è funzione della distanza e diminuisce molto più lentamente al suo aumentare di quanto accade ai potenziali interattivi tipici di sistemi costituiti da molecole neutre. I secondi sono costituiti da sostanze covalenti come *HCl*, che danno luogo, in soluzione, a formazione di ioni attraverso l'interazione a corto raggio tra le molecole di soluto e quelle di solvente.

3.3 - Interazioni ione-solvente: modello di Born

Come già descritto, le interazioni ione-solvente sono responsabili dello smantellamento dell'edificio cristallino del solido ionico e della formazione nella soluzione di aggregati ione-molecole di solvente (ioni solvatati).

La situazione è molto complessa perché il solvente ha una struttura cristallina residua, di cui è necessario tener conto nell'intraprendere lo studio delle interazioni tra gli ioni e le molecole di solvente. Ciò vale in particolar modo per il solvente acqua. Infatti, in acqua le molecole sono associate attraverso legami idrogeno e l'acqua conserva in parte la sua struttura tetraedrica del ghiaccio, presentando delle cavità all'interno delle quali possono essere ospitate molecole d'acqua non associate. Questo tipo di interazioni, possono essere studiate, in prima approssimazione, utilizzando il modello di *Born*. Secondo tale modello, il solvente è considerato come un mezzo continuo, privo di struttura con costante dielettrica pari ad ϵ , e lo ione è considerato come una sfera rigida di raggio r_c e di carica $z_i e$, che non interagisce chimicamente con il solvente.

La reazione di solvatazione può essere schematizzata come segue:



La variazione di energia libera associata alle interazioni ione-dipolo può essere determinata, calcolando il lavoro compiuto per realizzare la trasformazione in modo reversibile, a T e P costanti.

⁴ Per soluzioni acquose diluite, la *legge di Henry* si può esprimere così: $H = \frac{P_{soluto}}{m}$, dove H è la *costante di Henry*, P_{soluto} è la pressione parziale del soluto e m la concentrazione molale (mol kg^{-1}).

Il valore di ΔG_s , è determinato, calcolando il lavoro associato ad un ciclo, Figura 3.1, termodinamico rappresentativo della trasformazione in esame:

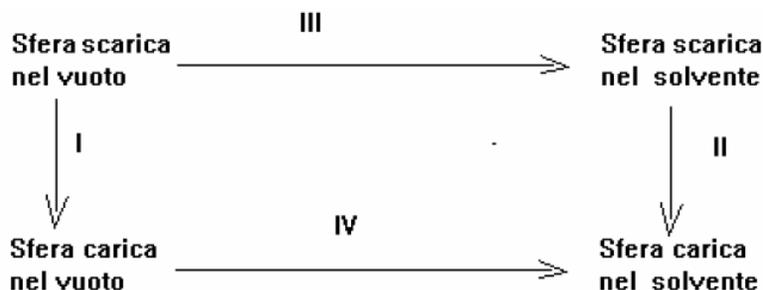


Figura 3.1 – Schema del ciclo di Born, per il calcolo della variazione di energia libera.

$$(3.1) \quad \Delta G_s = W_{scarica} + W_{carica} = -\frac{(z_i e)^2}{2\epsilon r_c} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

dove $W_{scarica}$ e W_{carica} , sono rispettivamente il lavoro per togliere la carica $z_i e$ ad una sfera di raggio r_c , nel vuoto ($\epsilon = 0$) ed il lavoro per ricaricare la stessa sfera in una soluzione, con ϵ diverso da zero; essi sono ricavati dalle seguenti relazioni:

$$(3.2) \quad W_{scarica} = \int_0^{z_i e} \frac{q}{r_c} dq = -\frac{(z_i e)^2}{2r_c}$$

$$(3.3) \quad W_{carica} = \int_0^{z_i e} \frac{q}{\epsilon r_c} dq = -\frac{(z_i e)^2}{2\epsilon r_c}$$

Il lavoro associato al trasferimento dello ione in soluzione, W_{chem} , è nullo perché, le interazioni tra lo ione scarico e la soluzione, sono nulle.

La variazione di entropia connessa alla trasformazione è data da:

$$(3.4) \quad \Delta S_s = - \left(\frac{d\Delta G_s}{dT} \right)_p = \frac{(z_i e)^2}{2r_c} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}$$

Essa deriva dalla diminuzione del volume disponibile, dalla diminuzione dell'entropia traslazionale per lo ione, e dalla diminuzione dell'entropia traslazionale, rotazionale e vibrazionale delle molecole di solvente.

La variazione di entalpia sarà data da:

$$(3.5) \quad \Delta H_s = \Delta G_s + T\Delta S_s = \frac{(z_i e)^2}{2r_c} \left[1 - \frac{1}{\epsilon^2} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right]$$

Dalla relazione (3.5) deriva che, l'interazione ione-solvente è una funzione lineare del reciproco del raggio dello ione. Questi valori calcolati teoricamente risultano essere troppo grandi rispetto a quelli empirici. Un miglioramento si ha se si prendono in considerazione i raggi effettivi degli ioni, ciò equivale, indirettamente, a tener conto della struttura del solvente trascurata nel modello di Born oppure ammettendo che in prossimità dello ione, la costante dielettrica abbia un valore microscopico inferiore a quello del solvente.

Se si vuole tener conto del ruolo del solvente in queste interazioni è necessario ammettere che in prossimità dello ione, le molecole di solvente sono sottratte all'azione ordinatrice che regola la struttura del solvente, mentre lontano dallo ione esiste la massa di solvente che non risente della sua presenza mantenendo inalterata la sua struttura. Tra le due zone ne esiste una intermedia in cui le molecole di solvente sono perturbate dalla presenza dello ione, ma non perdono la loro struttura.

3.4 – Interazione ione-ione: teoria di Debye e Hückel

Il modello per la trattazione delle soluzioni diluite di elettroliti forti, è stato sviluppato nel 1923 da Debye e Hückel [97] e si basa sull'ipotesi che gli elettroliti forti in soluzione siano completamente dissociati. Tale teoria permette di ricavare una legge limite che consente l'estrapolazione a concentrazione zero, non solo delle attività, ma anche delle entalpie, delle capacità termiche, dei volumi, ecc.

La configurazione effettiva della struttura delle soluzioni viene definita sulla base di ipotesi semplici: gli ioni vengono considerati come piccole sfere rigide non polari (carica elettrica uniformemente distribuita); le interazioni tra gli ioni avvengono solo per effetto delle forze elettrostatiche colombiane; si trascura la struttura molecolare del solvente, considerandolo un mezzo uniforme avente in ogni punto una costante dielettrica uguale a quella macroscopica del solvente puro.

3.4.1 – L'attività ionica

Per le soluzioni diluite di non elettroliti vale l'approssimazione per la quale le attività dei soluti si possono sostituire con le corrispondenti molalità. Nelle soluzioni ioniche, invece, le interazioni fra gli ioni, sono talmente intense che l'approssimazione vale soltanto per soluzioni molto diluite ($<10^{-3}$ mol kg⁻¹ di concentrazione ionica totale), e occorre quindi utilizzare le attività.

Definizione di attività

Il potenziale chimico di un soluto in una soluzione reale è correlato con la sua attività dalla relazione:

$$(3.6) \quad \mu = \mu^0 + RT \ln a$$

Dove lo stato standard è costituito da un'ipotetica soluzione di concentrazione m^0 , in cui, gli ioni si comportano idealmente. L'attività è legata alla molalità dalla seguente relazione:

$$(3.7) \quad a = \gamma \times \frac{m}{m^0}$$

Il coefficiente di attività, γ , dipende dalla composizione, dalla molalità e dalla temperatura della soluzione. Man mano che la soluzione si avvicina all'idealità (nel senso che obbedisce alla legge di Henry) a bassa molalità i coefficienti di attività tendono a 1. Tutte le deviazioni dall'idealità sono contenute nel coefficiente di attività, è possibile allora scrivere il potenziale chimico.

$$(3.8) \quad \mu = \mu^o + RT \ln \frac{m}{m^0} + RT \ln \gamma = \mu^{id} + RT \ln \gamma$$

Dove μ^{id} è il potenziale chimico della soluzione diluita ideale.

Coefficienti di attività medi

Indicando con μ_+ , il potenziale chimico di un catione monovalente M^+ , e con μ_- , quello di un anione monovalente X^- , l'energia di Gibbs totale degli ioni in soluzione elettricamente neutra sarà la somma di queste grandezze parziali molari.

L'energia di Gibbs di una soluzione ideale è:

$$(3.9) \quad G^{id} = \mu_+^{id} + \mu_-^{id}$$

Tuttavia, per una soluzione reale di M^+ e di X^- della stessa molalità si ha :

$$(3.10) \quad G = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{id} + \mu_-^{id} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G^{id} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

Le deviazioni dall'idealità sono tutte contenute nell'ultimo termine. Dal punto di vista *sperimentale* non è possibile suddividere il prodotto $\gamma_+ \gamma_-$ nei contributi relativi ai cationi e agli anioni. Tutto ciò che si può fare sperimentalmente consiste nell'attribuire, nella stessa misura ai due tipi di ioni la causa della non idealità. Di conseguenza per un elettrolita uni-univalente, si introduce in *coefficiente di attività medio*:

$$(3.11) \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

I singoli potenziali chimici degli ioni saranno allora espressi come:

$$(3.12) \quad \mu_+ = \mu_+^{id} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \mu_- = \mu_-^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Il criterio può essere generalizzato al caso di una soluzione che contiene più ioni: p cationi e q anioni.

$$(3.13) \quad G = p\mu_+ + q\mu_- = p\mu_+^{id} + q\mu_-^{id} + pRT \ln \gamma_{\pm} + qRT \ln \gamma_{\pm}$$

Introducendo il coefficiente di attività medio ionico si ha:

$$(3.14) \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{s}} \quad \text{con } s=p+q \quad (3.14)$$

Il potenziale chimico di ciascuno ione sarà dato da:

$$(3.15) \quad \mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

E l'energia libera è

$$(3.16) \quad G = p\mu_+ + q\mu_-$$

Entrambi gli ioni contribuiscono al carattere non ideale della soluzione.

Si supponga che, gli ioni in soluzione conservino le proprie posizioni effettive, ma estinguendo tutte le interazioni elettrostatiche. La differenza di potenziale chimico fra le soluzioni ideali e quelle reali si identifica con il lavoro elettrico, w_c , necessario a caricare il sistema.

Dalle relazioni, in precedenza scritte, segue che per un sale, M_pX_q :

$$(3.17) \quad \ln \gamma_{\pm} = \frac{w_c}{sRT} \quad \text{con } s=p+q$$

Ne deriva che occorre determinare le seguenti grandezze:

- ➡ La distribuzione finale degli ioni.
- ➡ Il lavoro necessario a conferire loro le cariche nella distribuzione data.

La distribuzione degli ioni

Il potenziale di *Coulomb*, alla distanza r da uno ione di carica isolata $z_i e$, posto in un mezzo di permittività ϵ , e di permittività relativa ϵ_r , è:

$$(3.18) \quad \phi_i = \frac{Z_i}{r} \quad \text{con} \quad Z_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon}$$

L'effetto dell'atmosfera ionica consiste nel fare declinare il potenziale con la distanza più rapidamente di quel che non imponga questa espressione, e per il *potenziale di Coulomb schermato* si ha:

$$(3.19) \quad \phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D}$$

dove r_D , è la *lunghezza di Debye*. Quando r_D è grande il potenziale schermato è, virtualmente, uguale a quello non schermato. Al contrario, quando è piccola, il potenziale schermato è molto minore dell'altro, anche a distanze brevi. Per calcolare la lunghezza di Debye, occorre sapere come la *densità di carica* ρ_i , dell'atmosfera ionica varia con la distanza dallo ione.

La densità di carica è correlata al potenziale elettrostatico *dall'equazione di Poisson*, che relativamente ad una distribuzione sferica di carica è data da:

$$(3.20) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon}$$

Introducendo il potenziale schermato si ha:

$$(3.21) \quad r_D^2 = -\frac{\epsilon\phi_i}{\rho_i}$$

Per risolvere questa equazione è necessario stabilire una relazione tra ρ_i e ϕ_i . L'energia di uno ione di carica $z_i e$, ad una distanza alla quale sperimenta il potenziale ϕ_i dello ione centrale i , relativamente alla sua energia quando si trova lontano, nella massa della soluzione, è

$$(3.22) \quad E = z_j e \phi_i$$

Secondo la distribuzione di *Boltzman*, il rapporto fra la concentrazione c_j (particelle per centimetro cubo) degli ioni a distanza r e la concentrazione c_j^0 , nel corpo della soluzione è:

$$(3.23) \quad \frac{c_j}{c_j^0} = e^{-E/kT}$$

La densità di carica ρ_i , alla distanza r dallo ione, i , è data dal prodotto di ciascun tipo di ione per la carica degli ioni:

$$(3.24) \quad \rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^0 F z_+ e^{-z_+ e \phi_i / kT} + c_-^0 F z_- e^{-z_- e \phi_i / kT}$$

Poiché, l'energia di interazione elettrostatica media è piccola in confronto a kT , si può riformulare la (3.24) in questo modo:

$$(3.25) \quad \rho_i = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-) F - (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2) \left(\frac{F^2 \phi_i}{RT} \right) + \dots$$

Dove $F = e N_A$, N_A è il numero di tutti gli ioni, e $R = kT$, k è la costante di Boltzman.

Il primo termine della (3.25) è nullo, perché rappresenta la densità di carica nel corpo, uniforme, della soluzione, e questa è elettricamente nulla. I termini non scritti si considerano troppo piccoli per essere significativi.

L'unico termine che resta è:

$$(3.26) \quad \rho_i = - \frac{2 \rho F^2 I \phi_i}{RT}$$

Dove $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$, è la forza ionica della soluzione, in cui z_i è il numero di carica dello ione i , e m_i la sua molalità, e ρ è la densità della soluzione; la somma si estende a tutte le specie ioniche presenti in soluzione.

Sostituendo la (3.26) nella (3.21) è possibile ora risolvere per r_D :

$$(3.27) \quad r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Il lavoro di caricamento

Per calcolare il coefficiente di attività occorre conoscere il lavoro elettrico necessario per caricare lo ione centrale quando è circondato dalla sua *atmosfera*. Infatti, ioni di carica opposta si attraggono e, di conseguenza, cationi e anioni, non si distribuiscono uniformemente nelle soluzioni: gli anioni si trovano con maggior probabilità in vicinanza dei cationi e viceversa.

Nel complesso la soluzione è elettricamente neutra, ma in prossimità di un dato ione vi è un eccesso di *controioni*, cioè di ioni carica opposta. Mediando nel tempo, i controioni si trovano più probabilmente intorno al loro antagonista. Questa nuvola sferica, mediata nel tempo, nella quale il numero dei controioni è molto maggiore di quello degli ioni omologhi a quello centrale, possiede una carica uguale in grandezza, ma di segno opposto a quella dello ione centrale, e si denomina *atmosfera ionica* (Figura 3.2).



Figura.3.2-Rappresentazione grafica dell'atmosfera ionica

Per effetto dell'interazione elettrostatica con la sua atmosfera ionica lo ione centrale vede attenuarsi l'energia e quindi il potenziale chimico.

Occorre, dunque, conoscere il potenziale generato nello ione dalla presenza dell'atmosfera, ϕ_{atm} . Tale potenziale è dato dalla differenza fra il potenziale totale espresso nell'equazione (3.19), e quello dovuto allo ione centrale in quanto tale:

$$(3.28) \quad \phi_{atm} = \phi_i - \phi_{ionecentrale} = Z_i \left(\frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r} \right)$$

Il potenziale nello ione (in $r = 0$) si ottiene prendendo il limite di tale espressione per $r \rightarrow 0$, ed è

$$(3.29) \quad \phi_{atm}(0) = -\frac{Z_i}{r_D}$$

Se la carica dello ione centrale fosse q e non $z_i e$ allora il potenziale dovuto all'atmosfera ionica, sarebbe

$$(3.30) \quad \phi_{atm}(0) = -\frac{q}{4\pi\epsilon} \times \frac{1}{r_D}$$

Il lavoro derivante dall'introduzione della carica dq in una regione dove il potenziale elettrico vale $\phi_{atm}(0)$, è:

$$(3.31) \quad dw = \phi_{atm}(0) dq$$

Pertanto il lavoro totale associato al caricamento completo (per mole di ioni) è:

$$(3.32) \quad w_e = N_A \int_0^{z_i e} \phi_{atm}(0) dq = -\frac{N_A}{4\pi r_D} \int_0^{z_i e} q dq = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon r_D N_A}$$

Come già visto nel paragrafo precedente.

Segue dalla (3.17) e dalla (3.32) che il coefficiente medio di attività degli ioni è:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{pw_{e,+} + pw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\epsilon s N_A RT r_D} \quad (3.33)$$

Tuttavia, ai fini della neutralità deve essere $p z_+ + q z_- = 0$, per cui

$$(3.34) \quad \ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| F^2}{8\pi\epsilon_s N_A R T r_D}$$

Sostituendo nella (3.34) l'espressione di r_D , e passando ai logaritmi decimali, si ha:

$$(3.35) \quad \log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \left(\frac{I}{m^0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dove:

$$(3.36) \quad A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10} \left(\frac{\rho m^0}{2\epsilon^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La (3.35) è la *legge limite di Debye e Hückel*, nel caso di acqua a 298 K, quando $\rho = 0.996 \text{ g cm}^{-3}$ e $\epsilon_r = 78,54$, $A=0.509$. La ragione per la quale si definisce legge limite sta nel fatto che le soluzioni ioniche, di molalità moderata possono avere coefficienti di attività differenti da quelli forniti dalla suddetta espressione, mentre si prevede che tutte le soluzioni vi si conformino al limite di molalità arbitrariamente basse.

Capitolo 4

Termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio

4.1- Introduzione

I sistemi biologici sono sistemi complessi, e come tali, sono caratterizzati da un numero estremamente elevato di variabili connesse in tutto un organico [98]. Questi sistemi detti a complessità organizzata, non possono essere manipolati con i metodi statistici impiegati per descrivere il comportamento medio dei problemi a complessità disorganizzata, questi ultimi trattabili invece, in termini di proprietà medie e di regolarità dell'insieme.

4.2 - Sistemi complessi e auto-organizzazione

Una possibile definizione di complessità è deducibile dal comportamento, molto particolare che, alcuni sistemi manifestano al variare dei vincoli a cui sono sottoposti. Essi possono trovarsi in una situazione dinamica intermedia tra quella completamente prevedibile e quella imprevedibile e caotica. In questa seconda condizione, il sistema esibisce proprietà "emergenti" al confine tra ordine e caos, e si assiste alla formazione improvvisa di regolarità inattese, come l'*auto-organizzazione*.

L'auto-organizzazione è la proprietà manifestata da alcuni sistemi complessi, formati da molteplici elementi che interagiscono tra loro, di sviluppare strutture ordinate da situazioni disordinate. Questi sistemi sono capaci di creare strutturazione e organizzazione, facendo crescere la complessità interna anche quando i singoli elementi dello stesso si muovono in modo autonomo ed in base a regole puramente locali.

Secondo una definizione [99]“ *Un sistema auto-organizzante è un sistema che tende a migliorare le sue capacità nel corso del tempo organizzando meglio i suoi elementi per raggiungere l'obiettivo*”. L'obiettivo dipende dalle proprietà che il sistema può esibire e che si vogliono, sperimentalmente, osservare.

In generale è possibile sostenere che la capacità auto-organizzante di un sistema consiste nella produzione spontanea di *patterns* e di strutture, indipendentemente dalle condizioni iniziali.

Nel corso degli anni, sono stati diversi i ricercatori che si sono occupati del concetto di auto-organizzazione, [100] tra cui il premio nobel Ilya Prigogine [101] che definì, in modo approfondito le modalità e le condizioni in cui si sviluppano i comportamenti auto-organizzanti.

I primi studi condotti da Prigogine furono rivolti a quei sistemi fisici e chimici che esibivano tali proprietà [102]. La principale conclusione degli studi di Prigogine è che l'auto-organizzazione si manifesta in *sistemi dissipativi*, lontani dall'equilibrio termodinamico. Inoltre, la migliore condizione per la comparsa di questi effetti è quella in cui il sistema si trova sulla "*border line del caos*" in cui transita da uno stato ordinato verso stati caotici, attraverso delle *biforcazioni*.

4.2.1 – Le biforcazioni

Gli studi di Prigogine hanno evidenziato che quando i sistemi sono governati da leggi dinamiche non lineari si determinano dei valori critici del parametro descrittivo delle interazioni con l'ambiente, in corrispondenza dei quali la dinamica del sistema presenta delle *biforcazioni*. Con questo termine si fa solitamente riferimento a circostanze entro le quali si verifica una transizione tra due situazioni strutturalmente diverse. Da un lato si ha un'evoluzione caratterizzata da un unico stato possibile associato ad una configurazione di complessità più bassa; dall'altro si ha un'evoluzione caratterizzata da una molteplicità di differenti stati, di regola, associati a configurazioni di complessità più elevata.

In seguito alla generazione di una biforcazione, provocata da una *fluttuazione* del parametro influenzato dall'ambiente esterno, il sistema ha a disposizione dei nuovi stati di non equilibrio, possibili, verso i quali può evolvere.

La scelta si presenterà imprevedibile dal punto di vista matematico ma con buona approssimazione, è possibile stabilire la probabilità con cui verrà scelto uno stato anziché un altro. Si può affermare, quindi che nel punto di biforcazione la previsione è probabilistica, mentre tra i punti di biforcazione si possono adoperare leggi deterministiche[103].

Nell'ambito della termodinamica dei processi irreversibili descritti da equazioni lineari, la fluttuazione è un fenomeno casuale: per una variabile soggetta a fluttuazioni non è possibile prevederne né descriverne la variazione locale in ogni istante. Utilizzando i metodi della statistica è possibile, però, determinare il comportamento medio nello spazio e nel tempo delle singole variabili.

L'ipotesi di Onsager, sulla quale si basa la termodinamica dei processi irreversibili, stabilisce che il ritorno verso l'equilibrio delle fluttuazioni ubbidisce, nella media, allo stesso tipo di leggi lineari alle quali ubbidiscono le trasformazioni irreversibili. Ammette, in altre parole, che durante una trasformazione irreversibile, il sistema evolve, in ciascun elemento di volume, come nella media evolverebbe durante il ritorno all'equilibrio di una fluttuazione. Questa ipotesi è detta *ipotesi dell'equilibrio locale* e può essere ritenuta valida nella maggioranza dei processi irreversibili [104]. Ciò non accade nel caso dei sistemi lontano dall'equilibrio in cui le fluttuazioni sono la causa di biforcazioni.

Le biforcazioni, associate a transizioni da configurazioni di non equilibrio a complessità inferiore a configurazioni a complessità più elevata, sono originate da fluttuazioni che generano la nascita di un ordine macroscopico superiore nel sistema, a seguito di una diminuzione di entropia, tipico del fenomeno di auto-organizzazione che caratterizza gli esseri viventi.

Prigogine individua la "*nascita dell'ordine dalle fluttuazioni*" che contraddistingue particolari sistemi aperti non lineari.

Mentre nei processi irreversibili vicino all'equilibrio che evolvono con aumento di entropia, in prossimità della condizione di equilibrio c'è stabilità e le fluttuazioni regrediscono, nei sistemi lontani dall'equilibrio la non linearità, associata al *feedback (meccanismo di retro-azione)* o "*loop di catalisi*" positivo, come accade per reazioni chimiche oscillanti, conduce alla formazione di nuove strutture spazio temporali dette *strutture dissipative*, che appaiono in prossimità dei punti di biforcazione.

Albero di Verhulst

L'albero di Verhulst è una rappresentazione grafica dell'equazione logistica:

$$(4.1) \quad X_{n+1} = vX_n \left[1 - \left(\frac{k}{v} \right) X_n \right]$$

in cui X_n è la concentrazione della popolazione della specie X alla n -esima generazione e X_{n+1} è la concentrazione della generazione seguente, v è la velocità delle nascite e k è la velocità delle morti.

Questa formula iterativa altro non è che un modello matematico sviluppato nel tentativo di spiegare l'evoluzione di una popolazione in un ambiente con risorse limitate. Si noti che tale legge matematica è non lineare, contenendo al membro di destra il quadrato della variabile.

Nel diagramma delle biforcazioni, in figura 4.1, che per la sua forma caratteristica è chiamato *Albero di Verhulst* [104], si riportano sull'asse delle ascisse le velocità v e sull'asse delle ordinate i valori asintotici ottenuti dall'iterazione della mappa logistica.

Lo studio della mappa logistica è rivolto alla determinazione del valore assunto dalla variabile X dopo un elevato numero di iterazioni e quindi del raggiungimento di un valore asintotico.

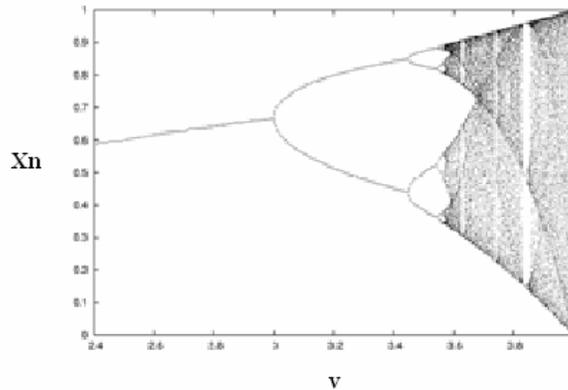


Figura 4.1 - Albero di Verhulst

Come si può osservare dal grafico in figura 4.1, per valori di v inferiori a 3 le iterazioni portano ad un unico valore di X asintotico; da $v=3$ si verificano fenomeni interessanti: infatti per $v=3$ si realizza una biforcazione, nel senso che la mappa oscilla tra due valori entrambi ugualmente possibili. Al crescere del valore di v compaiono nuove biforcazioni; la mappa oscilla tra un numero sempre maggiore di valori asintotici, finché per $v=3,57$ il suo comportamento diviene, per lo più, caotico con regioni di regolarità ancora presenti per alcuni valori di v .

In corrispondenza delle biforcazioni la mappa si auto-organizza oscillando tra un numero definito di valori, prima di divenire caotica.

Si può osservare che nella distribuzione caotica ci sono delle zone preferenziali, in cui la mappa si addensa e delle zone di vuoto della mappa, che rendono caratteristica la forma ad albero, realizzando una sorta di disordine non statistico.

4.2.2 – Strutture dissipative

I risultati ottenuti da Prigogine implicano la possibilità di definire rigorosamente il concetto di tempo associandolo ad una misura dell'aumento di imprevedibilità, via via incontrato durante il monitoraggio dell'evoluzione di un sistema.

L'irreversibilità dei processi chimici si pone in relazione con il concetto di tempo che sembra rappresentare un parametro intrinseco nell'evoluzione dei processi naturali. Secondo Prigogine, questi processi illustrano il ruolo concreto della “*freccia del tempo*”, cioè della differenza tra passato e futuro, connessa con l'irreversibilità: “ [...] *quest'introduzione del tempo al livello fondamentale di descrizione diventa una necessità ineluttabile, dopo quel che abbiamo appreso negli ultimi decenni circa il ruolo costruttivo dell'irreversibilità.*”[103]. Egli sostiene che il riemergere del “*paradosso del tempo*” sia dovuto essenzialmente a due tipi di scoperte. La prima è legata alle strutture di non-equilibrio e la seconda è legata alla nuova evoluzione della dinamica classica.

Le strutture di non-equilibrio sono dette anche strutture dissipative e si manifestano laddove i fenomeni irreversibili giocano un ruolo fondamentale; esse esistono fino a che il sistema dissipa energia e resta in interazione con il mondo esterno. Si può affermare che la struttura dissipativa sia la conseguenza delle interazioni con l'ambiente, a differenza di quanto accade in un cristallo, tipica struttura all'equilibrio e si mantiene solo perché è sede di processi dissipativi permanenti.

Le strutture di non-equilibrio, di cui parla Prigogine, vivono in una continua spirale in cui si avvicinano ordine/disordine/organizzazione. Attraverso continui scambi di materia e di energia connessi a variazioni di entropia, non arrivando mai ad un equilibrio, nello stesso tempo riescono a creare dal disordine sempre crescente un'auto-organizzazione temporanea, che stabilisce un ordine fino a quando un nuovo disordine stimolerà una nuova organizzazione, che possa ristabilire un nuovo ordine [105]. Pertanto nei sistemi lontani dall'equilibrio le strutture dissipative si originano dalle esitazioni che il sistema manifesta in prossimità di un nodo di biforcazione. Di conseguenza si osserva che laddove la fluttuazione è massima nessuna delle possibili evoluzioni è privilegiata rispetto alle altre. Una fluttuazione impercettibile attorno al nodo di biforcazione è, infatti, in grado di innescare meccanismi di evoluzione che instradano l'intero sviluppo di trasformazione, generando un nuovo ordine molecolare.

I due rami della scienza che studiano in maggior misura le strutture dissipative sono la cinetica chimica e l'idrodinamica.

Un esempio di strutture dissipative è costituito dagli oscillatori chimici per i quali la soluzione oscillante, in condizioni lontane dall'equilibrio, appare in corrispondenza di un punto di biforcazione. Dai punti di biforcazione si assiste all'emergere di diverse soluzioni, la scelta, tra le

quali, è un evento probabilistico. “L’esistenza di biforcazioni conferisce un carattere storico all’evoluzione di un sistema: la storia si introduce fin dai sistemi più semplici della chimica e dell’idrodinamica”[103]

Esempi, noti in idrodinamica, di produzione di tali strutture sono il passaggio dal moto laminare a quello turbolento, noto come instabilità di Taylor e la formazione delle celle di Bènard

L’instabilità di Taylor

Un esempio molto diffuso, del fenomeno su descritto, è costituito dalla cosiddetta instabilità di Taylor [106-107].

E’ noto che, il moto di un fluido molto viscoso e/o quasi a riposo tende ad essere ordinato e regolare (regime laminare). Viceversa fluidi con bassa viscosità e/o molto veloci tendono a diventare irrequieti e caotici (regime turbolento). La transizione dal regime laminare a moto turbolento può avvenire anche senza alterare le proprietà chimico-fisiche del fluido ma, semplicemente oltrepassando un nodo di biforcazione, variandone i parametri dinamici.

Si considerino due cilindri coassiali: quello esterno è fisso, mentre, quello interno ruota a velocità costante. Nell’intercapedine tra i due è contenuto un liquido. In particolare, nell’esperimento condotto da Taylor, il liquido è acqua.

Per basse velocità del cilindro interno, il liquido possiede un moto stazionario e puramente toroidale. Aumentando la velocità di rotazione al di sopra di una soglia critica appaiono dei vortici stazionari con simmetria toroidale, chiamati *vortici di Taylor*, che si sovrappongono al moto stazionario precedente. La causa dell’apparizione di questi vortici è la forza centrifuga che tende a spostare il fluido verso il cilindro esterno.

Fino a quando la forza centrifuga è piccola, le forze di pressione e quelle viscosive riescono a smorzare i moti radiali, mentre superato un valore limite la forza centrifuga prevale e il fluido acquista un moto radiale. Quindi, al moto azimutale delle particelle del liquido si sovrappone un moto radiale, che le porta da un cilindro all’altro e viceversa: le particelle vengono, quindi, a descrivere delle eliche destrorse o sinistrorse sul mantello e all’interno di una cella toroidale.

Dal punto di vista dimensionale il problema è caratterizzato dai seguenti parametri: la velocità angolare del cilindro interno, ω , la viscosità del fluido, μ , la distanza tra i due cilindri, d , il raggio R_i e la lunghezza L , del cilindro interno. Con questi parametri si costruiscono tre numeri adimensionali:

$$(4.2) \quad T_a = \frac{\omega^2 d^3 R_i}{\mu^2}, \quad \frac{d}{R_i}, \quad \frac{L}{R}$$

Il primo numero della (4.2) è il *numero di Taylor*, ed è quello che regola l'apparizione dei vortici nel fluido.

Per cilindri lunghi ($L \gg R$) e poco distanziati ($d \ll R_i$) si vede che il valore critico di T_a non dipende dalle dimensioni dell'apparato, ma è un numero esatto pari a 1700 circa, ed è per questo valore che ci si imbatte in un nodo di biforcazione.

L'intero liquido risulta, così suddiviso in tante celle toroidali coassiali sovrapposte, sedi di moti vorticosi che in celle contigue, hanno sempre verso opposto. Anche in questo caso, nelle stesse condizioni sperimentali, vale a dire per gli stessi valori dei parametri esterni si possono avere sistemi di celle di dimensioni diverse. Il liquido che si muove sottoposto al regime vorticoso, è strutturalmente più ordinato di quello in regime laminare, in quanto i vortici rappresentano uno stato organizzato del liquido, e quindi con un contenuto di entropia minore rispetto alle zone del liquido in cui i vortici sono assenti. All'aumentare della velocità del cilindro interno e, quindi, di T_a , i vortici, diventano, a loro volta, instabili e appaiono dei moti con dipendenza temporale periodica. All'aumentare del numero di T_a , sorgono altre biforcazioni finché, il moto diventa completamente caotico nello spazio e nel tempo.

Le celle di Bénard

Un altro esempio di formazione di strutture dissipative è l'instabilità detta di Bénard[108-111.] in cui uno stato stazionario, non stabile, dà luogo ad un fenomeno di auto-organizzazione spontanea. L'instabilità si realizza per opera di un gradiente verticale di temperatura, imposto ad uno strato orizzontale di liquido contenuto tra due pareti a temperature differenti. La superficie inferiore dello strato è portata fino ad una data temperatura, più elevata di quella della superficie superiore. Per valori piccoli della differenza di temperatura tra le due pareti, il fluido permane in equilibrio statico e il calore fluisce verso l'alto per il solo effetto della conduttività molecolare. Non appena il gradiente imposto supera un valore-soglia, detto anche valore critico, lo stato di riposo del fluido, vale a dire lo stato stazionario, in cui il calore è trasmesso per diffusione senza convezione, diventa instabile. Si instaura allora un fenomeno di convezione, di moto coerente delle molecole di liquido, che accelera la trasmissione del calore.

La soglia di instabilità è regolata da un numero adimensionale, il numero di Rayleigh:

$$(4.3) \quad R_a = \frac{g\alpha\Delta Td^3}{\mu K}$$

dove g è l'accelerazione di gravità, α è il coefficiente di espansione termica del fluido, ΔT è la differenza di temperatura tra le due pareti, d è la distanza tra di esse, μ è la viscosità del fluido e K la diffusività termica dello stesso.

In analogia con l'instabilità di Taylor, il valore critico di R_a è pari a 1700 circa. Man mano che R_a aumenta si assiste ad una serie di biforcazioni che conducono il fluido ad esibire un comportamento spazio-temporale completamente diverso.

Dunque, per valori assegnati del gradiente di temperatura, la produzione di entropia del sistema aumenta, in contrasto con il teorema di minima produzione di entropia. Il moto di convezione che si instaura consiste in una complessa organizzazione spaziale del sistema. Milioni e milioni di molecole si muovono coerentemente, formando cellule la cui forma dipende dalle condizioni dell'esperimento e dalla forma del recipiente. Il caso più frequente è quello in cui la superficie del liquido appare suddivisa in un sistema di celle esagonali di taglia caratteristica.[112].

Quindi, l'allontanamento dall'equilibrio ha creato un ordine nel sistema maggiore della distribuzione caotica delle molecole in semplice moto browniano.

[...]”Mi piace dire che la materia in prossimità dell'equilibrio è «cieca», perché ogni particella «vede» soltanto le molecole che la circondano; mentre lontano dall'equilibrio si producono le correlazioni di lunga portata che permettono la costruzione degli stati coerenti e che oggi incontriamo in numerosi campi della fisica e della chimica. L'osservazione ravvicinata di questi fenomeni è ricca di implicazioni. Nell'instabilità di Benard possiamo osservare per esempio uno strato caldo sovrapposto a uno strato freddo. Oppure delle correnti di convezione dotate di strutture coerenti che vanno ad esempio da destra a sinistra, e viceversa. Queste strutture rompono la simmetria euclidea dello spazio. All'equilibrio o vicino all'equilibrio, i punti che giacciono su uno stesso piano hanno tutti le stesse proprietà. Lontano dall'equilibrio appaiono zone di chiralità opposta. C'è stata quindi rottura della simmetria dello spazio allo stesso modo in cui, nei fenomeni temporali, il fenomeno irreversibile provoca la rottura della simmetria del tempo.” [113]

4.3- Postulati e definizioni della termodinamica dei processi irreversibili

Le trasformazioni spontanee o irreversibili sono descritte dalla seguente relazione: [V.Vitagliano “*Appunti sulla termodinamica dei processi irreversibili*”.Ed. Liguori, Napoli 2004]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) \quad (4.4)$$

In pratica, esse distinguono la direzione nel parametro tempo, che assume la forma di un “*vettore*”, a differenza di quanto accade per alcuni fenomeni che riguardano la dinamica e la meccanica quantistica. Questi ultimi, nella loro evoluzione, mantengono sempre il ricordo delle condizioni iniziali, nelle quali è contenuta l’informazione relativa sia al passato sia al futuro degli stessi.

Per i sistemi termodinamici, invece, il secondo principio introduce il concetto di *attrattore* che rappresenta lo stato di equilibrio, verso il quale il sistema tende indipendentemente dalle condizioni iniziali: una volta raggiunto questo stato il sistema non ha più il ricordo del suo passato.

Uno stesso attrattore può rappresentare uno stato di equilibrio, a cui un sistema tende, a partire da un’infinità di condizioni iniziali diverse.

4.3.1 - Produzione di entropia e funzione di dissipazione

Il secondo principio della termodinamica afferma l’impossibilità, per un sistema che si evolve spontaneamente, di ritornare spontaneamente nelle condizioni iniziali e quindi, afferma l’esistenza dell’irreversibilità, introducendo la funzione di stato entropia. L’entropia è definita come il rapporto tra il calore scambiato, reversibilmente con l’ambiente in una trasformazione, e la temperatura alla quale avviene lo scambio termico:

$$(4.5) \quad dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

per i sistemi isolati si ha:

$$(4.6) \quad dS \geq 0$$

L'equilibrio è raggiunto, quando la funzione entropia raggiunge il massimo.

L'evoluzione dei sistemi non isolati, prevede sia lo scambio di entropia con l'ambiente esterno sia la produzione di entropia:

$$(4.7) \quad dS = dS_E + dS_I$$

L'entropia scambiata può essere sia positiva che negativa, quella prodotta, invece, è sempre positiva, o nulla in condizioni di equilibrio:

$$(4.8) \quad dS_I \geq 0$$

Per lo studio di questi processi, è preferibile introdurre l'entropia in termini statistici in quanto è più facilmente associabile alla realtà fisica dei sistemi termodinamici. Se con Ω si indica il numero di modi in cui può esistere un sistema, che portano alla stessa osservazione sperimentale allora l'entropia statistica è data da:

$$(4.9) \quad S = k \ln \Omega$$

dove k è una costante che dipende dalle unità di misura scelte per dare un valore numerico ad S (per le molecole k è la costante di Boltzman).

La termodinamica dei processi irreversibili si pone l'obiettivo di calcolare la **velocità di produzione dell'entropia** dovuta alla spontaneità della trasformazione.

$$(4.10) \quad \sigma = \frac{dS_I}{dt} \geq 0$$

si definisce **funzione di dissipazione, Ψ** :

$$(4.11) \quad \Psi = -T\sigma \leq 0$$

dove T è la temperatura assoluta.

La funzione di dissipazione è la velocità con cui l'energia libera di Gibbs del sistema diminuisce, nel corso della sua evoluzione spontanea verso la condizione di equilibrio.

Per poter calcolare σ , si assume che l'equazione di Gibbs sia valida anche in condizioni di non equilibrio:

$$(4.12) \quad TdS = dU + PdV - \sum \mu_i dn_i$$

Si ammette, quindi, che tale relazione descriva la condizione di "equilibrio microscopico" in ogni elemento di volume sufficientemente piccolo, preso separatamente.

La sommatoria $\sum \mu_i dn_i$ tiene conto, nei sistemi aperti, dello scambio di materia con il mondo esterno o in generale con gli elementi di volume adiacenti; le grandezze, μ_i , sono i potenziali chimici, definiti dalla relazione:

$$(4.13) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_K}$$

dove F è l'energia libera.

Naturalmente, nell'equazione di Gibbs estesa ai processi irreversibili, il secondo membro non è il solo calore scambiato reversibilmente, ma comprensivo del termine $dQ + TdS_i$ [104]

4.3.2 - Le equazioni fenomenologiche

I processi irreversibili comportano sempre trasferimenti di materia e/o energia attraverso il sistema o presenza di gradienti o differenze di proprietà intensive. Questi trasferimenti prendono il nome di *flussi*, sono indicati con la lettera "J", e sono riferiti all'unità di superficie attraverso la quale avviene lo spostamento. E' possibile distinguere tra flussi di calore, di carica elettrica, di molecole delle sostanze A, B, ecc.

Ogni flusso è direttamente provocato da una o più cause motrici, dette *forze generalizzate* e indicate con la lettera "X".

Tra flussi e forze generalizzate sussistono relazioni esprimibili attraverso le *equazioni fenomenologiche*[114] che, nei casi più semplici, sono di tipo lineare:

$$(4.14) \quad J_i = -\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} X_j \quad (i=1,2,\dots,m)$$

Il segno meno tiene conto del fatto che, i flussi avvengono nella direzione negativa delle forze. Le quantità α_{ij} , sono chiamate coefficienti fenomenologici e sono, in genere, positivi.

Esempi di equazioni fenomenologiche lineari sono la legge di Ohm, dove J , X , e L sono, rispettivamente, l'intensità di corrente, il gradiente del potenziale elettrico, la conduttanza; la legge di Fick in cui J è il flusso di materia, X il gradiente di concentrazione ed L il coefficiente di diffusione; la legge di Fourier in cui le tre grandezze sono, rispettivamente, il flusso di calore la conduttanza termica ed il gradiente di temperatura.

In base a quanto detto, è sempre possibile esprimere la funzione di dissipazione o la produzione di entropia, di un processo irreversibile, come la sommatoria dei prodotti di tutti i flussi esistenti per le rispettive forze motrici, nella forma:

$$(4.15) \quad \sigma = -\sum J_i X_i$$

Quando i processi irreversibili sono descritti da equazioni fenomenologiche lineari e le coppie flussi-forze sono scelte in modo da rispettare la relazione $\sigma = -\sum J_i X_i$, la matrice dei coefficienti α_{ij} è simmetrica, cioè, esistono le relazioni:

$$(4.16) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

dette *relazioni di reciprocità di Onsanger*.

Tali relazioni, insieme con l'equazione di Gibbs e con il postulato $dS_i \geq 0$, rappresentano i fondamenti della termodinamica dei processi irreversibili lineari.

4.4- Cinetiche non lineari

Per molti processi irreversibili, la relazione tra flussi e forze generalizzate, non è un'espressione lineare, perché i coefficienti α_{ij} sono a loro volta funzione delle forze. Questa situazione si verifica nei sistemi molto distanti dall'equilibrio. Le espressioni che correlano flussi e forze, in questo caso,

sono dette equazioni *fenomenologiche non lineari* e hanno la forma di uno sviluppo in serie di Taylor, riferito ad un ipotetico sto di equilibrio del sistema:

$$(4.17) \quad J_i = \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{eq} X_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{eq} X_j X_k + \dots$$

$$(4.18) \quad \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{eq} = \alpha_{ij} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{eq} = -\alpha_{ijk}$$

Esempi di processi irreversibili che, sono ben descritti da equazioni fenomenologiche non lineari, sono le cinetiche chimiche.

4.4.1 - Stati stazionari

Ogni trasformazione irreversibile si evolve nell'intento di condurre il sistema verso la condizione di equilibrio che viene raggiunta se non sono presenti vincoli esterni al sistema.

Se i processi irreversibili sono descritti da equazioni fenomenologiche lineari quando il sistema non può raggiungere l'equilibrio, si evolve verso una condizione di *stato stazionario*, caratterizzato dalle relazioni che definiscono la condizione del minimo della velocità di produzione dell'entropia, per tutte le forze X_j imposte dall'esterno:

$$(4.19) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X_j} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_j^2} > 0$$

Quando il sistema si trova in uno stato stazionario, le funzioni di stato (U, H, S, T, ecc) sono costanti nel tempo, in ogni elemento di volume, anche se differenti da punto a punto del sistema e l'evoluzione del processo irreversibile è indipendente dal tempo.

E' possibile dimostrare che lo stato stazionario rappresenta una condizione di particolare stabilità dei sistemi in cui avviene un processo irreversibile che, non può raggiungere l'equilibrio a causa della presenza di forze esterne costanti.

Supponiamo che un sistema, posto in condizioni di stato stazionario, subisca una perturbazione virtuale che si realizza ad opera di una variazione virtuale di alcune delle forze imposte dall'esterno. La produzione di entropia subirà una variazione esprimibile in questo modo:

$$(4.20) \quad \sigma - \sigma^0 = \delta\sigma = -\sum_j \delta J_j \delta X_j = \sum_{j,m} \alpha_{j,m} \delta X_j \delta X_m$$

poiché σ^0 corrisponde ad un minimo:

$$(4.21) \quad \delta\sigma = -\sum \delta J_j \delta X_j \geq 0.$$

Nel caso di una perturbazione δX_m si ha:

$$(4.22) \quad \delta\sigma = -\delta J_m \delta X_m \geq 0$$

Il flusso generato dalla perturbazione δX_m , ha il segno opposto a quello della perturbazione, come conseguenza esso tende ad annullarla. Nel caso generale della (4.20), l'insieme dei flussi generati agiscono in modo da annullare le perturbazioni δX_j , quindi l'evoluzione verso lo stazionario si verifica per qualsiasi valore iniziale delle forze X_j non imposte dall'esterno.

Lo stato stazionario è uno stato particolarmente stabile che, il sistema raggiunge, se non vi si trova già od al quale ritorna se è stato allontanato da esso da qualche perturbazione. Questo criterio generale di evoluzione verso lo stato stazionario di minima produzione dell'entropia, è espresso dalla relazione:

$$(4.23) \quad p = \frac{d^2 S}{dt^2} = \frac{d\sigma}{dt} \leq 0$$

Se un processo irreversibile non può essere descritto da equazioni lineari pur rimanendo valido il principio dell'equilibrio locale, il criterio generale di evoluzione, $d\sigma/dt \leq 0$, non è più valido.

Prigogine ha dimostrato che vale la seguente relazione:

$$(4.24) \quad d\sigma_x = \sum J_i dX_i \leq 0$$

il segno di uguaglianza vale solo nel caso dello stazionario.

Questa espressione non consente di prevedere la via evolutiva di una trasformazione.

Anche se il sistema evolve alla ricerca di uno stato di equilibrio, caratterizzato da valori nulli di tutti i flussi e tutte le forze, in presenza di forze esterne fisse, però, l'equilibrio non può essere raggiunto.

In questa situazione, il sistema può evolvere in modo non prevedibile assumendo una qualunque delle seguenti configurazioni (Figura 4.1):

- ✎ L'evoluzione del sistema è di tipo esplosivo per cui, dà luogo a instabilità.
- ✎ Il sistema si evolve avendo a disposizione diversi stati stazionari stabili. La scelta dell'uno o dell'altro dipende dalle sue condizioni iniziali.
- ✎ Il sistema può avvicinarsi ad uno stato stazionario in modo asintotico, attraverso delle oscillazioni smorzate.
- ✎ Lo stazionario a cui il sistema tende è instabile. Esiste, però, una linea di stabilità attorno allo stazionario nella quale entra il sistema e continua ad evolversi seguendo una cinetica oscillante (esempio di *ciclo limite*).
- ✎ La cinetica è caotica.
- ✎ Si manifestano strutture dissipative.

Definendo le strutture dissipative come zone di spazio (V), entro le quali l'entropia del sistema diminuisce perché l'entropia che esce, scambiata con l'ambiente circostante, è maggiore di quella prodotta dalla irreversibilità del processo si ha:

$$(4.25) \quad - \int_V \frac{dS_E}{dt} dv \succ \sigma_v$$

Il basso valore dell'entropia e quindi l'ordine nel sistema, è realizzato a spese della dissipazione ($\sigma_v \gg 0$). L'ordine è perso non appena la dissipazione diminuisce al di sotto di un valore limite.

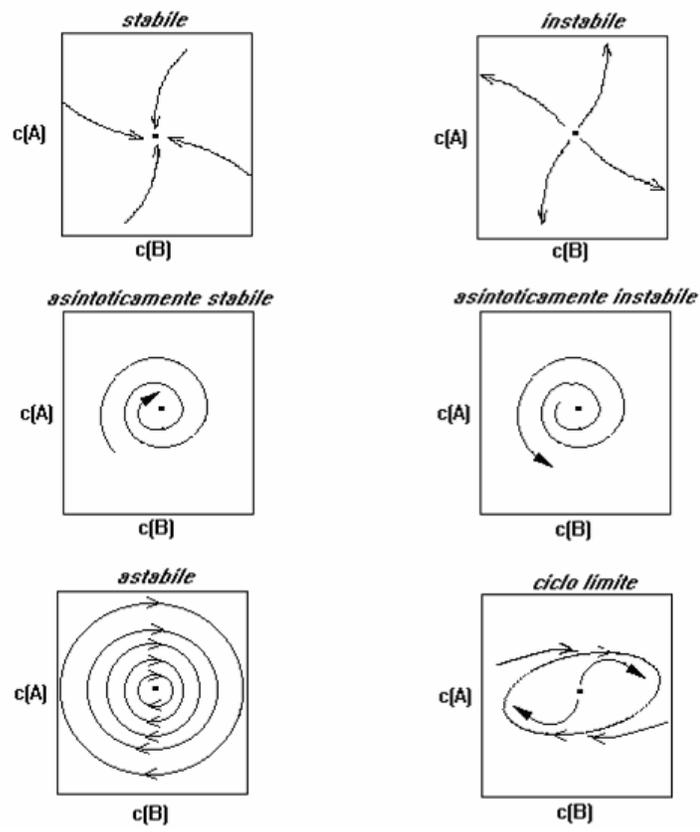


Figura 4.2 Tipi di stato stazionario.

III PARTE:

*METODI DELLA RICERCA
SPERIMENTALE*

Capitolo 5

Materiali e metodi della ricerca sperimentale

5.1 - Materiali

Nello svolgimento della parte sperimentale della tesi, sono stati preparati diversi campioni di soluzioni estremamente diluite, raggruppati in varie preparazioni che differiscono tra loro per la natura del principio attivo e il solvente impiegato, per l'età dei campioni, il tipo di diluizione (decimale, centesimale o korsakoviana) e dinamizzazione (succussione o vortex) e la natura dei recipienti utilizzati per lo stoccaggio.

Tutti i soluti impiegati per la preparazione delle soluzioni, sono contraddistinti da elevate purezze, le più alte commercialmente disponibili, e sono prodotti Carlo Erba, Sigma o Fluka.

I solventi, soluzioni di NaHCO_3 , H_4SiO_4 , e NaCl di diverse concentrazioni molali (mol kg^{-1}), sono stati ottenuti a partire dai soluti (NaHCO_3 , SiO_2 , e NaCl) e acqua bidistillata, per pesata.

I *probe* impiegati per le misure calorimetriche, sono costituiti da soluzioni di HCl e NaOH 0.01 mol kg^{-1} e sono stati preparati per pesata utilizzando acqua bidistillata.

I recipienti impiegati per lo stoccaggio sono di vetro Pyrex e in alcuni casi di polietilene (prodotti dalla Kartell). I recipienti in vetro, prima dell'utilizzo, sono stati trattati con misto cromatico (miscuglio di $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sottoposti ad accurati lavaggi con acqua bidistillata.

5.2 - Metodi elettroanalitici

Con il termine generico di metodi elettroanalitici si vuole comprendere tutte le tecniche che si avvalgono di un parametro elettrico quale il potenziale, l'intensità di corrente, la quantità di elettricità, per rivelare la presenza di una specie o per stabilire la sua concentrazione in soluzione.

Gran parte delle indagini sperimentali, riportate in questo lavoro di tesi, è stata eseguita adottando metodi elettroanalitici quali la *conduttimetria* e la *potenziometria*, allo scopo di

determinare parametri sperimentalmente accessibili, quali i valori di conducibilità elettrica specifica e la *f.e.m.* delle soluzioni altamente diluite.

5.2.1 – Conduttimetria

La conduzione elettrica [115] consiste in una migrazione di cariche sotto l'azione di un campo elettrico generato da un gradiente di potenziale.

Essa può compiersi in due modi diversi:

- I. Attraverso un movimento di elettroni, non associato ad un trasporto di materia (conduttori di prima specie: metalli, grafite);
- II. Attraverso un movimento di ioni carichi positivamente e ioni carichi negativamente (conduttori di seconda specie: soluzioni di elettroliti, liquidi derivanti da fusione di solidi, gas ionizzati).

I conduttori presi in esame all'interno di questo lavoro di tesi sono i conduttori di seconda specie ed in particolare sono *soluzioni di elettroliti*.

In realtà le sostanze pure che conducono corrente allo stato liquido non sono molto numerose, se si escludono i sali ionici fusi. L'acqua pura presenta una notevole resistenza al passaggio di corrente elettrica.

Si definiscono elettroliti quelle sostanze che disciolte in un solvente poco conduttore, ad esempio l'acqua, ne esaltano la conduzione (es. NaCl).

La misura della conduzione delle soluzioni di elettroliti si esegue determinando la resistenza offerta al passaggio della corrente elettrica, attraverso la soluzione.

Il campo elettrico è generato attraverso immersione nella soluzione di due elettrodi, collegati ad un generatore di corrente alternata.

Alle soluzioni di elettroliti può essere applicata la *legge di Ohm*:

$$(5.1) \quad R = \rho \frac{l}{S}$$

valida per i conduttori di prima specie. Per gli elettroliti, ρ è la resistenza specifica, l , la distanza tra gli elettrodi ed S la superficie attiva degli stessi.

Quando la resistenza è espressa in ohm, la distanza in cm e la superficie in cm^2 , le unità di misura di ρ sono ohm cm.

Si definisce *conducibilità specifica*, χ , il reciproco della resistenza specifica:

$$(5.2) \quad \chi = \frac{1}{\rho}$$

si misura in $S \text{ cm}^{-1}$.

La conducibilità specifica oltre che dalla temperatura, dipende dalla natura del solvente e del soluto, dalla concentrazione e dalla natura delle specie ioniche in soluzione.

La dipendenza della conducibilità specifica, χ ($S \text{ cm}^{-1}$), di una soluzione dalla concentrazione, si manifesta secondo la relazione:

$$(5.3) \quad \chi = 1 \times 10^{-3} \sum \lambda_i c_i z_i$$

dove con λ_i viene indicata la conducibilità ionica equivalente, espressa in $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, con z_i è indicata la carica degli ioni in soluzione e c_i è la concentrazione.

E' da ricordare che λ_i è indipendente dalla natura e dalla concentrazione di ioni di carica opposta solo in soluzioni infinitamente diluite (legge della migrazione indipendente degli ioni), mentre in soluzioni a concentrazione finita non è una costante ma dipende dalla concentrazione ionica.

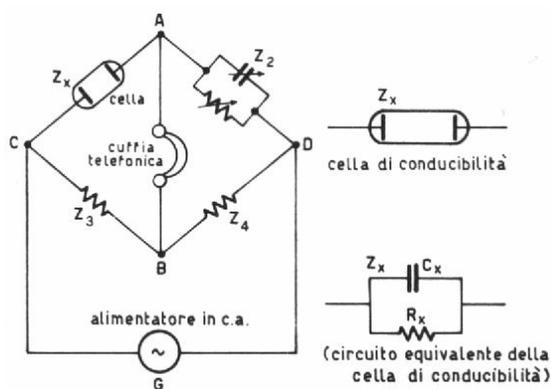


Figura 5.1 Schema del ponte di conducibilità di Kohlrausch

La misura della resistenza di una soluzione è effettuata utilizzando il ponte di *Kohlrausch* (figura 5.1), che è una modificazione del ponte di *Wheatstone*, utilizzato per la misura della resistenza di conduttori di prima specie.

Nel ponte di conducibilità di *Kohlrausch* si usa un generatore di corrente alternata (alternatore), piuttosto che il generatore di corrente continua utilizzato nel ponte di *Wheatstone*. Infatti, se si facesse passare corrente continua attraverso una soluzione elettrolitica si avrebbe polarizzazione degli elettrodi e conseguentemente potrebbero realizzarsi fenomeni di scarica agli elettrodi con variazione della composizione della soluzione. La misura della conducibilità sarebbe falsata poiché la concentrazione della soluzione varierebbe durante la misura.

La misura della conducibilità di un soluto in un solvente può dare indicazioni circa lo stato di esistenza del soluto nel solvente.

Dipendenza della conducibilità dalla concentrazione e dalla natura dell'elettrolita.

In base alla costante di dissociazione in soluzione, è possibile distinguere gli elettroliti in “*forti*” e “*deboli*”. I sali, tranne alcuni rari esempi costituiti dai sali di mercurio, in genere sono completamente dissociati per la parte presente in soluzione acquosa.

Ai fini della valutazione della dipendenza della conducibilità specifica o molare dalla concentrazione della soluzione, a temperatura costante, è opportuno esaminare un po' più specificatamente il meccanismo della conduzione in soluzione.

La conduzione della soluzione è il risultato della somma della carica condotta dai cationi e dagli anioni. Fu Hittorf a dimostrare tale legge tramite la determinazione della concentrazione di anioni e cationi nelle sezioni anodiche e catodiche. La frazione di carica trasportata da uno ione è definita *numero di trasporto* e deve accadere che la somma dei due numeri di trasporto sia uguale all'unità:

$$(5.4) \quad \nu^+ + \nu^- = 1$$

Siccome, la quantità di carica trasportata dipende dalla velocità assoluta di migrazione, deve aversi:

$$(5.5) \quad \frac{\nu^+}{\nu^-} = \frac{u^+}{u^-}$$

dove u^+ e u^- sono le velocità assolute dei cationi e degli anioni.

Le velocità degli ioni, sono correlate con le mobilità ioniche dalle seguenti relazioni:

$$(5.6) \quad \mu^+ = \frac{u^+}{\varepsilon} \quad \text{e} \quad \mu^- = \frac{u^-}{\varepsilon}$$

dove ε è il gradiente di potenziale, per cm di cammino, tra gli elettrodi.

I valori delle mobilità degli anioni e dei cationi, possono ottenersi sperimentalmente, di conseguenza anche la quantità di carica trasportata o numero di trasporto sono determinati.

Variatione della conduzione con la concentrazione

La conducibilità specifica, così come quella molare, varia con la concentrazione. L'aumento della conduzione può essere spiegato con l'aumento del numero di ioni per unità di volume.

Per elettroliti forti, l'aumento del numero di ioni per unità di volume è corrispondente all'aumento della concentrazione dell'elettrolita in soluzione.

Nel caso di elettroliti deboli, l'aumento di concentrazione corrisponde ad una diminuzione della dissociazione di conseguenza, la velocità di aumento della concentrazione degli ioni è inferiore a quella riscontrata nel caso degli elettroliti forti.

Se si prende in esame la conducibilità molare, si nota che sia nel caso di elettroliti deboli che nel caso di elettroliti forti si ha un aumento della conduzione delle soluzioni all'aumentare del volume molare.

Il valore limite della conducibilità molare, quando la concentrazione tende a zero (soluzioni infinitamente diluite), è detto anche *conducibilità a diluizione infinita*, ed è indicato con Λ_0 . Esiste una relazione, ricavata empiricamente da Kohlrausch e dedotta teoricamente da Onsager, tra conducibilità e concentrazione per gli elettroliti forti:

$$(5.7) \quad \Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C}$$

Nel caso di elettroliti deboli non è possibile utilizzare tale relazione.

E' stato dimostrato che, la conducibilità complessiva a diluizione infinita è data dalla somma della conducibilità del catione e di quella dell'anione, si può scrivere :

$$(5.8) \quad \Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

dove λ_0^+ e λ_0^- sono le conducibilità a diluizione infinita del catione e dell'anione.

Tabella 5.1 Conducibilità molari limite di anioni e cationi

Anioni	$\lambda_0^- / Smol^{-1} cm^2$	Cationi	$\lambda_0^+ / Smol^{-1} cm^2$
OH ⁻	198.50	H ⁺	349.82
Br ⁻	78.40	K ⁺	73.52
I ⁻	76.80	NH ₄ ⁺	73.40
Cl ⁻	76.34	Ag ⁺	61.92
NO ₃ ⁻	71.44	Na ⁺	50.11
CH ₂ COO ⁻	40,90	1/2Ba ²⁺	63,64
HCO ₃ ⁻	44,50	1/2Ca ²⁺	59,50

Meccanismi di trasporto degli ioni in soluzione

Dall'analisi dei dati della tabella 5.1, si nota che il catione, H^+ , e l'anione, OH^- , presentano valori di conducibilità limite più elevati di quelli degli altri ioni. E' possibile spiegare tali dati ipotizzando in acqua, per lo ione H^+ e lo ione OH^- , un meccanismo di trasporto singolare e non comune agli altri ioni.

La migrazione degli ioni nelle soluzioni elettrolitiche sotto l'azione di un gradiente di potenziale elettrico può avvenire con un *meccanismo a salto* [116-118] a condizione che le dimensioni reali dello ione solvatato, siano sufficientemente piccole da permettere il suo accomodamento nelle cavità difettive.

Il meccanismo a salto è ulteriormente favorito se la struttura elettronica dello ione e del solvente permettono un accomodamento dello ione nelle posizioni di salto sia dal punto di vista sterico, sia da quello dei legami.

E' il caso della migrazione degli ioni H^+ e degli ioni OH^- nelle soluzioni acquose, favorita dalla piccola dimensione di tali ioni e dalla loro familiarità con le molecole di acqua costituenti il solvente.

Nel caso degli ioni H^+ , il meccanismo di salto può avvenire tra due molecole d'acqua contigue e coinvolgere solo il protone H^+ .

Il protone può saltare da una molecola all'altra solo se le due molecole sono reciprocamente orientate in modo favorevole, cosicché la mobilità dello ione idrogeno dipende dalla velocità di riorientamento delle molecole d'acqua e dal numero di molecole d'acqua presenti. Tale meccanismo di trasporto non impone un reale movimento all'interno del solvente, ma un

trasferimento a catena. Il protone nel compiere questo salto lascia molecole di acqua che sono orientate sfavorevolmente per un altro salto. Questo meccanismo può essere rappresentato schematicamente dal diagramma (il protone migra verso destra) riportato in Figura 5.2.

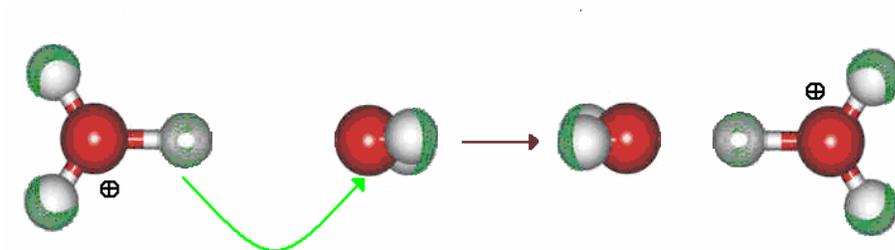
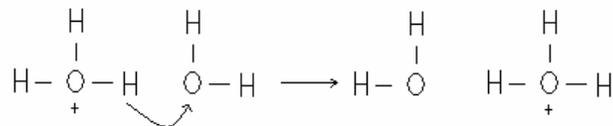


Figura 5.2 Schema del meccanismo a salto (conducibilità di H^+)

Anche l'elevata conducibilità di OH^- , che è seconda solo a quella di H^+ , è spiegata con un simile meccanismo di trasferimento del protone com'è evidente dallo schema (Il protone va verso destra, quindi OH^- verso sinistra), Figura 5.3.

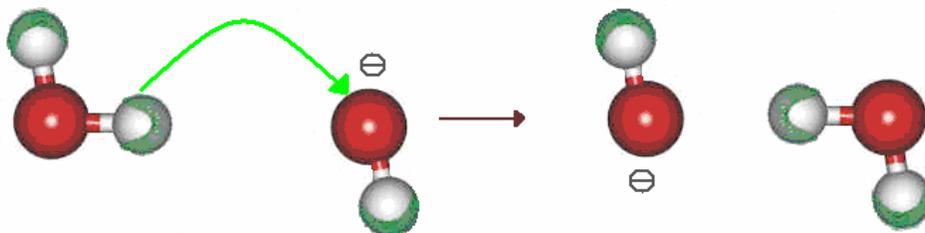


Figura 5.3 Schema del meccanismo a salto (conducibilità di OH^-)

Se si ammette che la soluzione possa essere considerata come un mezzo continuo di viscosità η e lo ione una sfera di raggio r , il moto dello ione può essere assimilato al moto di una sfera che si muove in un mezzo viscoso con velocità v , incontrando la resistenza R :

$$(5.9) \quad F_r = Rv = 6\pi\eta rv$$

Questa è l'equazione di Stokes valida se il raggio dello ione è sufficientemente grande, rispetto alla struttura molecolare del solvente, in modo da rendere attendibile l'ipotesi che si tratti di un mezzo continuo. Questa ipotesi esclude la possibilità che lo ione possa muoversi con il meccanismo a salto assumendo quindi il *moto viscoso*.

Dipendenza della conducibilità dalla temperatura

Nelle ipotesi di moto viscoso, dovrà essere valida l'equazione (*regola di Walden*) in base alla quale il prodotto tra la viscosità e la conducibilità equivalente è costante:

$$(5.10) \quad \eta^0 \lambda^0 = \text{costante}$$

La verifica o meno della *regola di Walden* può essere utilizzata come criterio discriminante tra gli ioni, che si muovono con *moto viscoso* e gli ioni che si muovono con *meccanismo a salto*.

La formula empirica per la variazione della conducibilità ionica equivalente (a diluizione infinita) con la temperatura, è

$$(5.11) \quad \lambda_T^0 = \lambda_{T^0}^0 \left\{ 1 + \alpha(T - T^0) + \beta(T - T^0)^2 + \dots \right\}$$

in cui $\lambda_{T^0}^0$ è il valore che λ^0 assume, alla temperatura T^0 di riferimento. Il coefficiente di temperatura, α , è circa uguale a 0.02 e per soluzioni acquose dipende poco dalla natura del soluto.

Strumentazione

Le misure di conducibilità elettrica specifica, χ ($\mu\text{S cm}^{-1}$), sono state eseguite con un conduttimetro YSI modello 3200. La cella conduttometrica impiegata ha una costante di cella, K ,

pari a 1.0 cm^{-1} , determinata periodicamente, con metodo indiretto, impiegando soluzioni *standard* di *KCl* a concentrazione nota e variabile a seconda del range di misura adottato. La conducibilità specifica sarà data dal prodotto della costante di cella e la conducibilità della soluzione in misura.

I valori di conducibilità specifica sono stati corretti a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ impiegando un compensatore di temperatura, interno alla cella stessa, e pre-tarato con l'acqua pura [119]. Di conseguenza la conducibilità elettrica specifica delle soluzioni estremamente diluite, sottoposte a misura, dipende esclusivamente dalla presenza degli elettroliti in soluzione.

5.2.2 - Potenziometria

La potenziometria è una tecnica analitica basata sulla misura del potenziale di opportuni elettrodi. Poiché da questa misura è possibile risalire al valore della concentrazione di una soluzione incognita, oppure può essere messa in evidenza la fine di una reazione, gli elettrodi impiegati a tale scopo vengono denominati *elettrodi indicatori*.

La potenziometria permette di eseguire determinazione di attività e misure di coefficienti di attività, di solubilità, di costanti di equilibrio, etc.

Nel campo dell'analisi chimica, essa viene principalmente impiegata per determinazioni di *pH* e per effettuare titolazioni acido-base, di ossido-riduzione, di precipitazione e complessometriche.

In questo lavoro di tesi sono state condotte misure potenziometriche per la determinazione del *pH* delle soluzioni e del *coefficiente di interazione specifico* di un elettrolita nelle soluzioni estremamente diluite.

Termodinamica elettrochimica delle soluzioni reali: misure di f.e.m dipendenti dalla concentrazione.

Per trattare le soluzioni acquose è necessario, fare qualche cenno alla termodinamica delle *soluzioni reali* e alle relazioni che descrivono il loro comportamento.

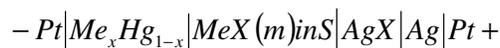
Per *soluzioni reali* si intendono quelle soluzioni all'interno delle quali si stabiliscono interazioni soluto-soluto, soluto-solvente e soluto-solvente, di natura diversa. Le proprietà termodinamiche di tali soluzioni, sono state ampiamente studiate per ottenere informazioni su queste interazioni e sul ruolo, che esse giocano, nei sistemi complessi.

La f.e.m di una cella galvanica, in condizioni di reversibilità, dipende dalle attività delle specie partecipanti al processo su cui è basata la cella. Quindi, le misure di f.e.m. permettono la determinazione di attività.

Due sono i metodi di misura dei coefficienti di attività degli elettroliti. Il primo, consiste nell'eseguire misure di f.e.m di pile senza trasporto e l'altro, misure di f.e.m. di pile con trasporto.

Per il primo metodo, molto adoperate sono le pile ad amalgama di un metallo alcalino, mentre per il secondo si utilizzano gli elettrodi iono-selettivi a membrana.

Lo schema generale di una pila ad amalgama è il seguente:

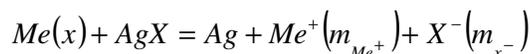


dove, Me può essere uno qualunque tra i metalli Li, Na, K, Rb, Cs ; X è un alogeno, Cl, Br, I ; S è il solvente.

Le semi-reazioni che avvengono agli elettrodi sono:



La reazione globale è:



dove $m_{Me^+} = m_{x^-} = m_{MeX}$.

L'espressione della f.e.m., per $n=1$, in condizioni di reversibilità, è data da:

$$(5.12) \quad E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln(m\gamma_{\pm})_{MeX} + \frac{RT}{F} \ln(x_{Me}f_{Me})$$

Tale equazione contiene due incognite: $\gamma_{\pm}eE^0$, è possibile riordinarla separando i termini misurabili da quelli incogniti definendo la *funzione di estrapolazione* Φ :

$$(5.13) \quad \Phi = E + 2k \log m = E^0 + k \log(x_{Me}f_{Me}) - 2k \log \gamma_{\pm}$$

con $k=2.303 RT/F$. In dipendenza dell'intervallo di concentrazione utilizzato, l'espressione del coefficiente di attività medio ionico sarà dato da una delle seguenti relazioni:

- i. $m \leq 5 \times 10^{-3}$ $\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$ legge- limite di Debye e Hückel
- ii. $m \leq 5 \times 10^{-2}$ $\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$ equazione di Debye e Hückel
- iii. $m \leq 1$ $\log \gamma_{\pm} = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + bI$ equazione di Hückel

Il termine $(A|z_+ z_-| \sqrt{I})$ rappresenta l'effetto delle forze coulombiane a lungo raggio, mentre il termine $(1 + aB\sqrt{I})$, evidenzia come tali forze sono modificate da interazioni a corto raggio tra gli ioni, considerati come sfere indeformabili di ugual raggio. In una soluzione reale, ci sono però da considerare anche importanti interazioni che si stabiliscono tra ione e solvente a corto raggio.

Le molecole del solvente possono essere polarizzate dallo ione centrale (esse sono, in genere, più polarizzabili degli stessi ioni) e ci sarà tendenza da parte delle molecole di solvente a spostare gli altri ioni dalle vicinanze dello ione centrale. Se il solvente è marcatamente dipolare aumenta la tendenza alla polarizzazione di conseguenza, la costante dielettrica nelle immediate vicinanze dello ione, è diversa da quella del bulk. L'incidenza cumulativa di queste ultime interazioni a corto raggio risulta essere lineare con la forza ionica ed è rappresentata dal termine bI . La costante b dunque, è caratteristica dell'elettrolita in quel dato solvente, ed è, di norma, positiva.

Da una semplificazione dell'equazione iii, b viene denominato *coefficiente di interazione specifico*, indicato con $\epsilon(Me^+, X^-)$, per sottolineare la dipendenza di tale grandezza dal solvente e soprattutto dalla natura degli ioni in soluzione.

Elettrodi iono-selettivi a membrana

Con questo termine si suole indicare semielementi di prima o di seconda specie⁵, la cui soluzione dello ione caratteristico è separata mediante una membrana permeabile a tale ione, dalla soluzione esterna a concentrazione non nota dello stesso ione. E' possibile, quindi, stabilire un potenziale di membrana che si ha quando, le due soluzioni elettrolitiche a contatto, sono separate da una membrana *semipermeabile* che sia impermeabile ad una specie ionica. In queste condizioni si stabilisce tra le due facce della membrana una *d.d.p.*, E_m , tale che il lavoro elettrico compiuto dagli

⁵ I semielementi di prima specie sono costituiti da un metallo in presenza di una soluzione del suo sale. Quelli di seconda specie sono costituiti da un metallo in presenza di un suo sale come corpo di fondo in una soluzione di un sale in cui il catione è uguale a quello del sale corpo di fondo.

ioni che attraversano la membrana compensi il lavoro osmotico dovuto alla differenza di concentrazione.

Nel caso ideale studiato da Donnan, si ha un'espressione particolarmente semplice del potenziale di membrana, detto potenziale di Donnan:

$$(5.14) \quad E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i^2}{a_i^1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(m\gamma_{\pm})_2}{(m\gamma_{\pm})_1}$$

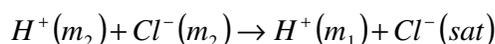
dove le a_i^1, a_i^2 , sono le attività della specie ionica i che può attraversare la membrana, rispettivamente nella soluzione 1 e nella soluzione 2 tra di loro a contatto.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due elettrodi di questo tipo:

I) Elettrodo sensibile all'attività dello ione $\{H^+\}$ con il quale sono state eseguite misure di pH . Lo schema è il seguente:



La membrana cationica di vetro è selettiva allo ione H^+ ; essa è posta tra due soluzioni di HCl , con l'inserimento di una soluzione satura di KCl tra una soluzione di HCl e $AgCl$. La reazione globale della pila è



L'espressione della f.e.m. della pila sarà:

$$(5.15) \quad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 (\gamma_{H^+})_2 \cdot m_2 (\gamma_{Cl^-})_2}{m_1 (\gamma_{H^+})_1 \cdot m_{sat} (\gamma_{Cl^-})_{sat}}$$

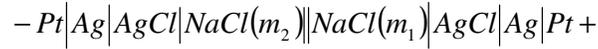
Mettendo insieme i termini costanti, il termine incognito sarà:

$$(5.16) \quad m_1 (\gamma_{H^+})_1$$

e la f.e.m. è data da $E = cost - 2.303 \frac{RT}{F} pH$, il valore della costante è determinato indirettamente con l'uso di soluzioni tampone a pH noto.

II) Elettrodo sensibile all'attività dello ione $\{Na^+\}$, con il quale è stato determinato il *parametro di interazione di coppia* $\varepsilon(Na^+, Cl^-)$ in acqua bidistillata.

La cella galvanica utilizzata può essere schematicamente così rappresentata:



Trattamento dei dati sperimentali di misure di f.e.m in funzione della concentrazione di NaCl □

Nell'ambito della presente tesi di dottorato, sono state eseguite misure di f.e.m al variare della concentrazione di NaCl in acqua. Per un dato valore della concentrazione sono state aggiunte quantità note di una soluzione alla stessa concentrazione di NaCl in cella, ottenute utilizzando come solvente una EDS.

In condizioni di diluizione infinita ($I = 0$), l'attività dello ione è uguale alla concentrazione dello ione.

$$(5.17) \quad \log \gamma_i = -D + \varepsilon(M_e^+, X^-) \cdot C$$

dove $D = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

La (5.17) è l'equazione di Guggenheim, una variante dell'equazione di Hückel valida per elettroliti acquosi a molalità inferiore a 10^{-1} . Essa si basa sull'osservazione che il prodotto aB nell'equazione di Hückel, nell'arco abituale di temperature ($0^\circ \div 100^\circ C$), risulta sempre prossimo all'unità, nel caso che il solvente sia acqua. Quindi, è stato valutato il coefficiente di interazione specifica, $\varepsilon(Na^+, Cl^-)$, a diversa forza ionica, per ottenere, tramite estrapolazione, $\varepsilon(Na^+, Cl^-)$ a forza ionica zero.

Nella cella è posta una soluzione a concentrazione nota iniziale di NaCl saturata con AgCl, che viene titolata aggiungendo quantità note di NaCl, per pesata.

Il potenziale al polo positivo è espresso dalla seguente relazione:

$$(5.18) \quad E_{(+)} = E_{(+)}^\circ + \log a_{Na^+}$$

Il potenziale al polo negativo è:

$$(5.19) \quad E_{(-)} = E_{(-)}^\circ + \frac{59.16}{2} \log \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

Il potenziale letto dalla cella è:

$$(5.20) \quad E = E^\circ_{(+)} - E^\circ_{(-)} + 59.16(\log a_{Na^+} + \log a_{Cl^-})$$

Per un elettrolita generico A_xB_y , dissociato in x ioni A^z_A e in y ioni B^z_B , il coefficiente di attività medio è definito dalla relazione:

$$(5.21) \quad \gamma_{\pm} = \sqrt[x+y]{\gamma_A^x \cdot \gamma_B^y}$$

L'attività media ionica è definita dalla seguente relazione:

$$(5.22) \quad a_{\pm} = \sqrt[x+y]{a_A^x \cdot a_B^y}$$

per NaCl risulta che:

$$(5.23) \quad a_{NaCl}^2 = a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-} = [Na^+] \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_+ \gamma_- = C^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$$

sostituendo:

$$(5.24) \quad E = E^\circ + 59.16 \log C^2 + 59.16 \log \gamma_{\pm}^2$$

$$(5.25) \quad E = E^\circ + 118.32 \log C + 118.32 \log \gamma_{\pm}$$

dato che:

$$(5.26) \quad \log \gamma_{\pm} = -D + \varepsilon(Na^+, Cl^-) \cdot C$$

si ha:

$$(5.27) \quad E = E^\circ + 11832 \log C - 11832D + 11832\varepsilon(Na^+, Cl^-) \cdot C$$

Ponendo, $Y = E - 118.32 \log C + 118.32 D$, e $X = 118.32 \cdot C$ si ottiene la seguente retta:

$$(5.28) \quad Y = {}^*E^{\circ} + \varepsilon(Na^{+}, Cl^{-}) \cdot X$$

Riportando Y in funzione di X otteniamo come intercetta ${}^*E^{\circ}$ e come pendenza $\varepsilon(Na^{+}, Cl^{-})$.

Strumentazione

Le misure di *pH*, eseguite sulle *EDS*, sono state condotte con un *Crison pH ion meter*, modello *micropH 2002*, con 0.1 mV di risoluzione per le misure di voltaggio e 0.001 unità di *pH* per le misure dello stesso. E' impiegato un elettrodo di vetro combinato (specifico per misure a bassa forza ionica), contenente una soluzione di *KCl* 3 M come soluzione elettrolitica di riferimento, inoltre è dotato di un sensore di temperatura esterno.

La calibrazione dello strumento, per la determinazione del potenziale asimmetrico e la pendenza di Nernst dell'elettrodo combinato, utilizzando soluzioni tampone a *pH* 4 e *pH* 7.

Le misure di f.e.m delle celle galvaniche, descritte nei paragrafi precedenti, sono state eseguite impiegando un sistema termostatico, costituito da un criostato, Grant LTD 6 ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$), un potenziometro-pHmetro GLP 21-22 Crison con risoluzione di 0.1 mV e un sistema di agitazione magnetica continua, per garantire l'omogeneità della temperatura della soluzione e facilitare la solubilizzazione del sale nel solvente, durante la titolazione. Due tipi di elettrodi sono usati per la misura: elettrodo a vetro sensibile a ioni Na^{+} , Na-ISE modello 6.0501.100 della Metrom, e l'elettrodo di riferimento sensibile a ioni Cl^{-} , Cl-ISE realizzato con una tecnica di laboratorio che prevede il deposito di AgCl su un elettrodo di platino mediante l'impiego di un opportuno intensiostato.

Il sale, NaCl , impiegato per effettuare le titolazioni potenziometriche in solvente acqua e in solvente *EDS*, è stato essiccato in stufa alla temperatura di 100°C .

5.3 - Calorimetria

La principale tecnica di indagine sperimentale sulle proprietà chimico-fisiche delle *EDS* impiegata nel laboratorio in cui la tesi è stata svolta, è la calorimetria. In particolare sono stati condotti esperimenti sul calore di mescolamento di *EDS* con soluzioni ponderali di acidi e basi forti quali l'acido cloridrico e l'idrossido di sodio.

Le peculiarità di queste due soluzioni ne hanno fatto dei *probe* adatti a mettere in risalto un'ipotetica diversa organizzazione strutturale del solvente, acqua, attraverso legami idrogeno, assunta in seguito alla procedura di preparazione. Infatti, dalla letteratura è nota l'azione denaturante degli acidi e delle basi sulla struttura nativa delle proteine, attribuita alla loro attitudine a rompere i legami idrogeno, della cosfera di idratazione della macromolecola, e di conseguenza, a provocarne il collasso.

5.3.1 - Calorimetria a flusso di calore: principio di funzionamento e strumentazione

Il calorimetro impiegato, per le misure sperimentali dei calori di mescolamento, è di tipo *TAM*, *Thermal Activity Monitor*, della Thermometric, modello 2277-401402, dotato di una cella *flow mixing*.

Lo strumento funziona in modo che il calore prodotto o assorbito nelle celle di reazione è trasportato tramite delle termocoppie, ad un blocco di alluminio, che posto a temperatura costante (calorimetria isoterma), ricopre il ruolo di volano termico. La d.d.p. che si genera ai capi delle termocoppie, è proporzionale al gradiente di temperatura e viene amplificata e registrata.

Le differenze di temperatura che si registrano in questi microcalorimetri, sono molto piccole e arrivano fino a 10^{-6} °C, in quanto le potenze rilevate sono dell'ordine di pochi μW o qualche *mW*.

E' indispensabile che ci sia un'elevata stabilità termica dell'ambiente che circonda la cella, in quanto, più è elevata, più piccoli saranno i calori misurabili.

Il bagno termostatico di cui il calorimetro è dotato, consente una stabilità di temperatura con una precisione di $\pm 2 \times 10^{-4}$ °C per lunghi periodi di tempo, circa 8 ore.

La cella di misura è stata studiata e costruita in modo da assicurare il massimo salto termico ed inoltre, la misura è stata concepita in modo che il tempo di permanenza della soluzione all'interno della cella sia tale da assicurare la fine del fenomeno termico prima che essa venga espulsa. Questa condizione si ottiene regolando in modo appropriato le portate dei due fluidi.

Per limitare gli effetti dovuti a probabili flussi di calore causati da eventi estranei al fenomeno termico studiato, si è dotato lo strumento di una cella gemella, detta anche cella di riferimento. La cella di riferimento svolge la funzione di seguire gli eventi termici che avvengono nella cella di misura, dovuti a cause esterne. Essa è collegata con delle termocoppie, poste in opposizione a quelle di misura, in modo da sottrarre il contributo alla misura, degli effetti indesiderati. La misura in uscita al calorimetro risulta, così, essere proporzionale all'evento termico atteso.

Il calorimetro è calibrato elettricamente facendo attraversare una resistenza elettrica, posta nella cella di misura, da una corrente di intensità nota. Per esperimenti in flusso, la deflessione del

pennino del registratore è proporzionale alla quantità di calore che si sviluppa, nell'unità di tempo, per effetto Joule.

Il calcolo del calore dipende dalla deviazione dalla *linea di base* quando il sistema raggiunge lo *stato stazionario*, cioè quando la quantità di calore che fluisce tra le celle e il blocco di alluminio diventa costante.

Il diagramma potenza-tempo, in figura 5.4, rappresenta il responso della misura di calore di mescolamento di una soluzione di $NaOH\ 0.01\ mol\ kg^{-1}$ con un campione omeopatico. La linea di base è rappresentata dal primo tratto (*stazionario*) e si ha quando al calorimetro è inviata acqua bidistillata. Lo stato stazionario raggiunto quando si invia la soluzione di prova e l'acqua bidistillata è rappresentata dal secondo tratto orizzontale; mentre il terzo tratto rappresenta lo stazionario raggiunto quando si mescolano il campione e il probe.

Il flusso di calore generato per dissipazione, è dato dall'equazione:

$$(5.29) \quad \frac{dQ}{dt} = RI^2$$

dove R , è la resistenza elettrica di calibrazione espressa in *Ohm*; I è l'intensità di corrente in Ampere. Le deviazioni, L , registrate rispetto alla linea di base, sono proporzionali alle quantità di calore che sono in gioco nei processi di calibrazione e di mescolamento.

Il calore di mescolamento, può essere ricavato dalla formula:

$$(5.30) \quad \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{cal}}{L_{cal}} = \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{mis}}{L_{mis}}$$

Con i pedici *cal* e *mis* si indicano, rispettivamente, i valori di calibrazione e quelli misurati.

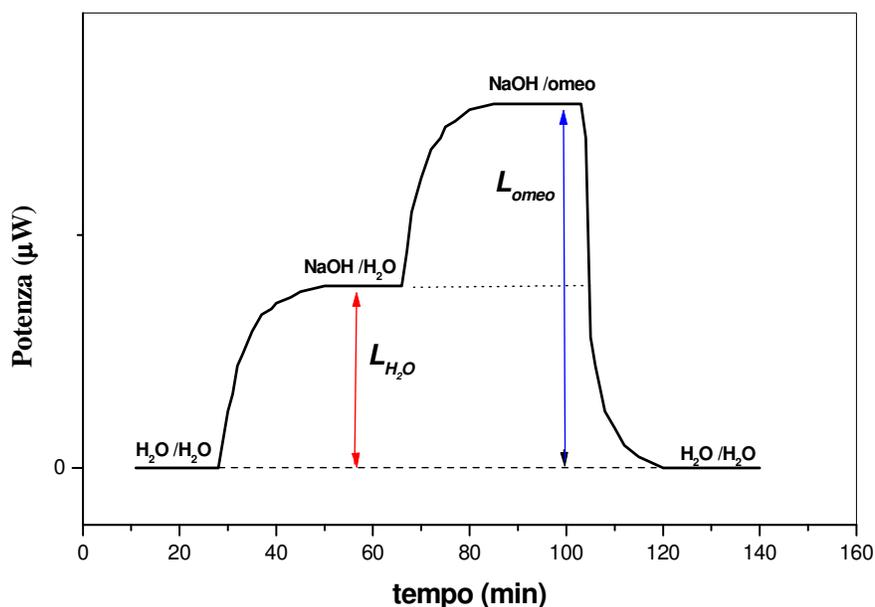


Figura 5.4-Diagramma Potenza vs tempo

Strumentazione

Le misure sono eseguite inviando nel calorimetro, figura 5.5, mediante due pompe peristaltiche (della Watson Marlow), P1 e P2, la soluzione, C1, e la soluzione C2, attraverso tubicini di collegamento in teflon, fino allo scambiatore di calore, S, dove vengono preriscaldate alla temperatura del termostato, (5).

I liquidi si mescolano nella cella *flow-mix*, (4), dove avviene il processo di mescolamento. Essa è costituita da una coppia di canali a spirale, in cui sono immesse le portate q_1 e q_2 , inseriti in un blocchetto d'oro, che si uniscono ad Y e terminano in un terzo canale anch'esso a spirale, da cui fuoriesce la portata q , espulsa. Il responso della misura, in forma cartacea, è ottenuto attraverso il registratore (3).

Bisogna sottolineare che ogni singola misura calorimetrica è condotta confrontando, in tempo reale e nelle stesse condizioni sperimentali di sensibilità dello strumento e di portata della pompa peristaltica, il comportamento dell'acqua bidistillata e quello esibito dalle *EDS*.

Allo scopo di ricavare le portate dei liquidi, Q_p , che accedono alle due pompe peristaltiche, i recipienti, contenenti le soluzioni (la soluzione *test* e il *probe*) vengono pesati prima e dopo la misura e cronometrando il tempo impiegato dalle stesse per fluire attraverso la cella. Per ottenere il calore di diluizione si procede in questo modo:

$$(5.31) \quad \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{mis}}{Q_{p_{mis}}} = -\Delta H_{dil}$$

siccome il termine al numeratore è dimensionalmente una potenza e quindi espresso in Watt e la portata, Q_p , è espressa in $kg\ s^{-1}$ per il solvente e $mol\ s^{-1}$ per il soluto, il ΔH_{dil} viene espresso o in $J\ kg^{-1}$ di solvente o in $J\ mol^{-1}$ di soluto. Dalle molalità iniziali delle soluzioni si ricavano quelle finali conoscendo le portate dei due reagenti (soluzione e solvente).

Le portate sono costanti con una variabilità massima pari all'1%, i loro valori, sono uguali per tutti gli esperimenti e pari a $3 \times 10^{-3}\ g\ s^{-1}$.

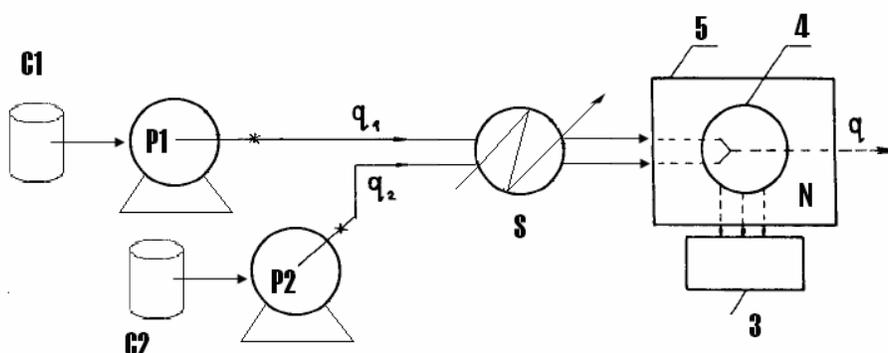


Figura 5.5-Schema, semplificato, del microcalorimetro a flusso di calore

5.3.2 – Trattamento dei dati: termodinamica delle soluzioni reali

I valori delle entalpie di mescolamento, ΔH_{Mix} , sono stati ottenuti usando la seguente formula [120.]:

$$(5.32) \quad \Delta H_{Mix}(m_x^i, m_y^i \rightarrow m_x^f, m_y^f) = \frac{dQ}{dt} P_w$$

dove $\frac{dQ}{dt}$ è il flusso di calore espresso in W, P_w , è la portata totale di solvente, espressa in $kg\ s^{-1}$ e m_x^i, m_y^i e m_x^f, m_y^f , sono le molalità iniziali e finali dei soluti x e y rispettivamente.

Le relazioni, la cui generalizzazione permette di ricavare il calore di mescolamento di soluzioni acquose, sono di seguito riportate.

Proprietà termodinamiche eccesso

Piuttosto che trattare le proprietà limite, che ben si adattano allo studio delle interazioni soluto-solvente, interessa qui trattare, le *proprietà termodinamiche eccesso*, che rappresentano il discostarsi del comportamento, delle soluzioni reali, da quelle ideali. Infatti, esse sono definite come la differenza tra i valori delle funzioni termodinamiche riferite alle soluzioni reali e quelle riferite alle soluzioni ideali.

Un aspetto importante di questa trattazione è la scelta dello stato standard, indispensabile per comprendere il significato delle grandezze termodinamiche eccesso, relative al processo di diluizione in esame, e per attribuire ad esse dei valori numerici. Per il solvente, lo stato standard è costituito dal componente puro, a temperatura e pressione della soluzione, mentre per gli altri componenti lo stato standard è costituito dal componente a concentrazione unitaria.

Una proprietà eccesso, relativa ad una soluzione costituita da n componenti, di cui uno è il solvente, in quantità pari ad 1 kg, e gli altri da $n-1$ sono soluti, si definisce in questo modo:

$$(5.33) \quad J^E(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n) = J(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n) - \bar{J}_1^0 - \sum m_i \bar{J}_i^0 - J_{ID}$$

dove J è la proprietà assoluta, \bar{J}_1^0 è quella relativa ad 1 kg di solvente puro, \bar{J}_i^0 rappresenta le proprietà parziali molari di ciascun soluto e J_{ID} è la proprietà della soluzione ideale corrispondente.

Per l'entalpia eccesso relativa ad un ammontare di soluzione contenente 1 kg di solvente si ha:

$$(5.34) \quad H^E = H - \bar{H}_1^0 - \sum_{i=2}^n m_i \bar{H}_i^0$$

per definizione, il termine ideale relativo all'entalpia è nullo.

Naturalmente, le grandezze eccesso sono correlate dalle stesse relazioni che legano le proprietà termodinamiche assolute.

In accordo con il trattamento delle proprietà delle soluzioni proposto da McMillan e Mayer [121] e modificato da altri autori [122-126], una proprietà termodinamica eccesso, J^E , di una soluzione contenente n soluti, può essere espressa da un'espansione viriale:

$$(5.35) \quad J^E = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n j_{ik} m_i m_k + \text{higher order terms}$$

L'eventuale assenza di ioni in soluzione corrisponde ad un valore nullo delle potenze frazionarie delle concentrazioni, in accordo con la trattazione teorica delle soluzioni reali che attribuisce lo scostamento dall'idealità e, quindi dagli stati di riferimento, alle interazioni tra coppie, triplette, etc., di molecole di soluto, di uguale o di diversa natura (nell'ipotesi di n soluti), in soluzione.

I coefficienti viriali dell'espansione in serie di potenze, possono essere ottenuti dalle entalpie di diluizione di soluzioni binarie e ternarie. Essi tengono in conto di tutte le eventuali interazioni che possono stabilirsi in soluzione tra soluto e solvente, soluto-soluto e tra le molecole del solvente, e delle variazioni che, queste ultime causano, rispetto alle condizioni di infinita diluizione o di solvente puro.

Entalpia di diluizione

Il calore di diluizione di una soluzione, contenente n soluti, si può ottenere seguendo lo schema:

$$\left\{ \frac{\sum_k n_k \text{ moli di } x_k}{A \text{ kg di solvente}} \right\} + B \text{ Kg di solvente} = \left\{ \frac{\sum_k n_k \text{ moli di } x_k}{(A+B) \text{ Kg di solvente}} \right\}$$

Dove n_k è il numero di moli del k -imo componente x , A sono i kg di solvente nella soluzione e B sono i kg di diluente.

La variazione di entalpia, $\Delta H = H^f - H^i$, connessa al processo di diluizione, e normalizzata per 1 kg di solvente (A+B) sarà data da:

$$(5.36) \quad \Delta H_{dil} = \sum \sum h_{xy} m_x^f - m_y^f / m_x^i \left(\sum \sum h_{xy} m_x^i m_y^i + \dots \right)$$

e il ΔH_{dil} , correlato alla corrispondente entalpia eccesso, H^E , è dato dalla seguente equazione:

$$(5.37) \quad \Delta H_{dil} = H^E(m_x^f, m_y^f, \dots) - \frac{m_x^f}{m_y^f} H^E(m_x^i, m_y^i, \dots)$$

dove x, y, \dots sono i soluti, m_x^f, m_x^i e m_y^f, m_y^i sono le molalità (mol kg^{-1}) dei soluti x e y dopo e prima il processo di diluizione, rispettivamente.

Calore di mescolamento

L'entalpia di mescolamento di soluzioni binarie, dovuta al contributo del calore di diluizione dei due soluti, x e y , e alle interazioni tra i due soluti può essere espressa come segue:

$$(5.38) \quad \Delta H_{mix} = h_{xx} m_x^f (m_x^f - m_x^i) + 2h_{xy} m_x^f m_y^f + h_{yy} m_y^f (m_y^f - m_y^i) + \text{higher order terms}$$

dove h_{xx} , h_{yy} e h_{xy} sono i coefficienti di interazione entalpica e sono parametri aggiustabili.

I coefficienti, h , rappresentano il contributo entalpico all'energia libera di Gibbs e caratterizzano le interazioni tra coppie, triplette, e interazioni di ordine superiore.

I valori dei coefficienti h sono compresi nell'intervallo $1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-4} \text{ J kg mol}^{-2}$, di conseguenza, quando la concentrazione di un soluto y di una soluzione estremamente diluita è minore di $1 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, e la concentrazione del soluto x (NaOH) è $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$, l'unico contributo al calore, nella precedente equazione, è quello dovuto a x , in altre parole dal calore di diluizione del soluto x .

$$(5.39) \quad \Delta H_{mix} = h_{xx} m_x^f (m_x^f - m_x^i) + \text{higher order terms}$$

Sono necessarie tre diluizioni centesimali successive (3 CH), affinché il contributo di y non sia significativo ai fini del calore di mescolamento.

Attraverso misure di entalpia di diluizione è perciò, possibile, ottenere i coefficienti di interazione di coppia entalpici per il soluto x .

Dai coefficienti di interazione di coppia entalpici si possono ottenere informazioni sulla funzione di correlazione di coppia e sul potenziale di forza medio del solvente. In un solvente dotato di una struttura locale, quale l'acqua, il potenziale di forza medio e la funzione di correlazione di coppia dipendono dalla distribuzione delle configurazioni delle molecole nel solvente. Di conseguenza, misurando il ΔH_{mix} del mescolamento di una soluzione di idrossido di sodio con una *EDS*, è possibile acquisire informazioni sul solvente attraverso le interazioni soluto-soluto e soluto-solvente.

5.4 - Metodi spettroscopici

Le tecniche spettroscopiche utilizzate nell'ambito di questo lavoro di tesi sono tre:

- 1) Spettroscopia atomica di assorbimento;
- 2) Colorimetria
- 3) NMR

Le prime due sono state essenzialmente impiegate per la determinazione analitica delle “*impurezze*” eventualmente, presenti nelle *EDS*; la terza è stata utilizzata per la misura di *tempi di rilassamento*.

5.4.1 - Spettroscopia atomica di assorbimento

Questa tecnica è adoperata, principalmente, per la determinazione quantitativa degli ioni in soluzione. In particolare, in questa tesi, è stata utilizzata per la misura della concentrazione degli ioni Na^+ presenti nei campioni di *EDS*.

Il metodo si basa sulla legge che, nelle stesse condizioni sperimentali, atomi assorbono quelle stesse radiazioni che sono in grado di emettere.

In breve, il metodo consiste nel portare il campione da analizzare, in una fiamma dove gli atomi in parte vengono eccitati, ma la maggioranza resta allo stato fondamentale. Si fa passare attraverso la fiamma una radiazione monocromatica di frequenza esattamente uguale a quella che gli atomi eccitati emettono nelle stesse condizioni sperimentali. Si ha un processo di assorbimento da parte di atomi allo stato fondamentale; la percentuale di radiazione assorbita è proporzionale a N_f (numero di atomi allo stato fondamentale). La concentrazione incognita della specie in esame è determinata utilizzando la legge di *Lambert-Beer*⁶. Questa tecnica oltre ad essere altamente specifica è molto sensibile e consente determinazioni dell'ordine di *1 ppm*.

⁶ $A = a \cdot b \cdot c$. A è l'assorbanza letta dallo strumento. Questa grandezza è direttamente proporzionale allo spessore b dello strato attraversato dal raggio luminoso (percorso ottico) e alla concentrazione della soluzione c , mediante una costante a (assorbività):

Strumentazione

Lo strumento impiegato per le misure descritte è un *Varian Spectra A*. Prima di inserire i campioni per la misura è necessario determinare una curva di calibrazione, ottenuta attraverso delle soluzioni standards. La preparazione degli standards, per pesata, è stata eseguita utilizzando NaCl solido (essiccato in stufa a 100°C) e diluito con acqua bidistillata fino all'ottenimento di una concentrazione pari a $1000\mu\text{g mL}^{-1}$ di Na.

Le condizioni di lavoro sono [127]: corrente di lampada di 5 mA, il combustibile acetilene, il comburente è aria. La lunghezza d'onda utilizzata dipende dall'intervallo di concentrazione che si vuole ispezionare. Per le *EDS* esaminate, si utilizza $\lambda = 598.6 \text{ nm}$. Per sfavorire la ionizzazione, si usa una soluzione di *KCl*, che addizionata ai campioni, determina una concentrazione finale di $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ in tutte le soluzioni, incluso il bianco.

5.4.2 - Metodo colorimetrico

Tale tecnica è stata impiegata, nel laboratorio in cui questa tesi è stata svolta, ai fini della determinazione del silicio, come SiO_2 , eventualmente presente. Il metodo [128] prevede l'utilizzo di *molibdato di ammonio*, pH ~ 1.2 , che reagendo con la silice presente in soluzione determina la formazione di composti acidi colorati di giallo. L'intensità del colore è proporzionale alla concentrazione di silice in soluzione. La concentrazione di tali complessi è valutabile, per via fotometrica, adottando una lunghezza d'onda di 410 nm.

Anche in questo caso, prima di effettuare l'analisi delle *EDS*, è necessario determinare una curva di calibrazione, ottenuta attraverso misure di soluzioni standards di $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, preparate per pesata aggiungendo acqua bidistillata.

5.4.3 - Risonanza magnetica nucleare

Le tecniche di NMR, permettono di misurare i tempi di correlazione relativi ai moti traslazionali e rotazionali delle molecole, coefficienti di autodiffusione, e le frazioni di molecole del campione che presentano diverse caratteristiche dinamiche e strutturali.

Alcuni dei concetti fondamentali su cui si basa la tecnica possono essere così riassunti:

- Rilassamento del reticolo di spin o longitudinale. Il rilassamento del reticolo di spin si deve ai campi magnetici fluttuanti locali, generati dal moto molecolare. Tali fluttuazioni possono stimolare gli spin a passare da una configurazione all'altra e, quindi rilassarsi verso l'equilibrio termico della popolazione. Si introduce, quindi la costante di tempo T_1 ,

detta anche *tempo di rilassamento del reticolo di spin* che dà informazioni riguardo alla rapidità con cui il sistema di spin ripristina l'equilibrio termico con il proprio ambiente.

- Rilassamento spin-spin o trasversale. E' conseguenza della randomizzazione della direzione degli spin che si verifica in maniera esponenziale. Si introduce, anche in questo caso una costante di tempo, T_2 , detta *tempo di rilassamento spin-spin*, che tiene conto del tempo consumi si perde la coerenza di fase tra i singoli costituenti di un sistema di spin nucleari in precessione.

Noti i tempi di rilassamento, è possibile ricavare delle informazioni a livello molecolare, relativamente ai fenomeni dinamici che intervengono durante i meccanismi di rilassamento e, indirettamente sulla natura delle sostanze in esame.

Sono state eseguite, dalla dott.ssa F.Cesara Marincola , del gruppo di ricerca del prof. A. Lai dell'università di Cagliari, misure di tempi di rilassamento del sodio, su campioni di soluzioni estremamente diluite, utilizzate come solvente per la preparazione ponderale di soluzioni di NaCl a diverse concentrazioni.

I parametri ottenuti, sono stati confrontati, con quelli relativi a soluzioni ponderali di riferimento preparate, con solvente acqua bidistillata.

IV PARTE:

RISULTATI

Capitolo 6

Risultati

6.1 - Introduzione

Tutti i campioni studiati in questa tesi di dottorato sono stati ottenuti attraverso la procedura di preparazione dei rimedi omeopatici, descritta nel capitolo 1, e cioè attraverso l'iterazione di due processi: la diluizione e una violenta agitazione in senso verticale detta succussione.

Le soluzioni sono state preparate nel laboratorio, dove la tesi è stata svolta, utilizzando i materiali descritti nel paragrafo 5.1. Alcune diluizioni studiate, sono decimali, tutte le altre sono centesimali. In entrambi i casi, le *EDS*, sono raggruppate in differenti preparazioni. Ogni preparazione differisce dalle altre per data (età dei campioni), per il soluto e il solvente impiegato, per un eventuale diverso tipo di dinamizzazione e per la diluizione (hanhemanniana o korsakoviana).

Il solvente impiegato è costituito da soluzioni di bicarbonato di sodio a titolo noto e variabile nell'intervallo $5 \times 10^{-5} \div 10 \times 10^{-5}$ mol kg⁻¹, e/o da soluzioni di acido silicico a titolo noto, pari a 5×10^{-5} mol kg⁻¹, preparate per pesata aggiungendo acqua bidistillata.

Il motivo dell'impiego di tali solventi sta nel fatto che, in precedenti lavori [31,32,129] è stato mostrato che la presenza di impurezze chimiche, in principio dovuta al rilascio di ossidi di sodio e ossidi di silicio dal vetro dei recipienti utilizzati per lo stoccaggio, è molto importante ai fini della differenziazione del comportamento chimico-fisico delle *EDS*, dal solvente non trattato e della stessa composizione.

Diversi soluti, sono stati impiegati per la preparazione delle *EDS*, le sigle per la loro identificazione sono le seguenti:

1. *Arsenicum sulphuratum rubrum (ASR)*;
2. *Acido 2,4-diclorofenossiacetico (2,4-D)*

In alcuni casi, il soluto non è presente e la sigla delle *EDS* è *W*. Tutti i campioni sono stati stoccati in contenitori di vetro PYREX, e conservati in stanza termostata a 25°C.

Durante questi tre anni di dottorato sono state ottenute più di cento preparazioni, studiate con le tecniche sperimentali descritte nel capitolo precedente.

6.2 - Analisi dei campioni

I campioni, preparati come descritto, sono stati oggetto di misure conduttimetriche, potenziometriche, e calorimetriche. Nonostante l'estrema diluizione, essi hanno esibito comportamenti chimico-fisici diversi da soluzioni di uguale composizione, usate come riferimento.

Ogni singola misura è stata condotta confrontando, in tempo reale e nelle stesse condizioni sperimentali di sensibilità dello strumento, il comportamento del solvente e quello dell'*EDS*. Poiché, le grandezze termodinamiche determinate sono influenzabili dalla presenza in soluzione di sostanze a carattere acido base, sono state eseguite misure di natura analitica sui campioni.

Data la composizione chimica dei recipienti utilizzati per la preparazione e conservazione dei campioni, sono state effettuate misure di assorbimento atomico per la ricerca nelle soluzioni di cationi, in particolare di sodio, considerato controione del bicarbonato, e misure all' UV per la determinazione dell' acido silicico, come descritto nel capitolo 5. Queste sostanze, in acqua ,danno luogo a reazioni che portano la formazione di NaHCO_3 e H_4SiO_4 . In questo modo è stato possibile definire il comportamento conduttimetrico, pHmetrico e calorimetrico del bicarbonato e dell' acido al fine di chiarire l' andamento dei parametri termodinamici mostrato dai campioni.

6.3 - Misure conduttimetriche

Misure di conducibilità elettrica specifica, $\chi(\mu\text{S cm}^{-1})$, sono state eseguite su di un numero notevolmente elevato di campioni. Per tutti i campioni si registrano valori del parametro sistematicamente più alti rispetto a soluzioni di uguale composizione prese come riferimento.

Per evidenziare al meglio il fenomeno, si è pensato di utilizzare in luogo della conducibilità elettrica, la conducibilità elettrica specifica eccesso che rappresenta la conducibilità del campione pulita dal contributo chimico ed è indicata con χ^E . Essa è definita come la differenza tra la conducibilità elettrica specifica del campione, misurata sperimentalmente (χ_{exp}), e quella di una soluzione di bicarbonato di sodio, (χ_{chem}), della stessa concentrazione:

$$(6.1) \quad \chi^E = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{chem}}$$

Nella tabella 1 sono riportati i valori della conducibilità elettrica di soluzioni a titolo noto di bicarbonato di sodio e rappresentano i valori della χ_{chem} .

La concentrazione di NaHCO_3 dei campioni è stata determinata analiticamente attraverso misure di assorbimento atomico.

Sono stati studiati circa 200 campioni di *EDS* raggruppati in nove preparazioni [130]. Quattro di queste preparazioni non hanno il principio attivo e i campioni sono indicati con la sigla *W n CH*, con n numero intero compreso tra 3 e 30; tre preparazioni hanno come principio attivo *ASR* e i campioni sono indicati con la sigla *ASR m CH*, con m numero intero compreso tra 5 e 30; due preparazioni hanno come principio attivo l'*acido 2,4-diclorofenossiacetico*, i cui campioni sono indicati con la sigla *2,4-D k CH* con k compreso tra 3 e 30.

Per preparare le *ASR m CH* e le *2,4-D k CH* si parte da soluzioni all'1% in peso dei due soluti, dopo la succussione si ottiene la 1 centesimale hanhemanniana, indicate rispettivamente con *ASR 1 CH* e *2,4-D 1 CH*. Per preparare la 2 CH, 1 g di soluzione 1 CH è addizionato a 99 g di solvente (utilizzando come solventi NaHCO_3 e/o H_4SiO_4) e la soluzione così ottenuta viene succussa; il processo è iterato fino all'ottenimento delle *ASR 30 CH* e *2,4-D 30 CH*.

Le soluzioni così ottenute sono state oggetto di misure di conducibilità elettrica specifica. I valori dell'eccesso conduttimetrico, calcolati, sono riportati nelle tabelle 2-10.

Nel grafico, di figura 6.1, sono riportati valori di conducibilità a tre diverse concentrazioni di sodio delle *EDS*, confrontati con soluzioni di bicarbonato aventi stessa composizione.

6.3.1 - Misure di conducibilità eccesso dipendenti dal tempo

Nelle tabelle 2-10, i valori della conducibilità eccesso sono riportati a diverse età dei campioni.

Il tempo di vita di un rimedio omeopatico è sicuramente un parametro in grado di alterare il quadro chimico-fisico di una *EDS*.

Quando una *EDS* è testata a tempi diversi (cioè aliquote dello stesso campione sono misurate in tempi diversi), la conducibilità risulta più grande all'aumentare dell'età del campione (*ageing*).

È doveroso sottolineare che questo fenomeno non dipende dall'inadeguatezza dello strumento adoperato di riprodurre lo stesso valore.

In altre parole, se due misure sono compiute in un periodo pari a 24 ore per esempio, esse producono lo stesso risultato, a meno dell'errore sperimentale.

L'evoluzione temporale dei campioni può avere una cinetica lenta, fino ad anni dalla preparazione. La variazione con il tempo di un parametro chimico-fisico, quale la conducibilità elettrica, caratterizza le *EDS* e non soluzioni di uguale contenuto chimico prese come riferimento.

E' evidente che se due campioni sono testati ad età diverse, i valori dell'eccesso conduttimetrico non sono confrontabili tra loro.

Le evoluzioni temporali di campioni appartenenti alle preparazioni in questione sono riportate nei grafici di figure 6.2 e 6.3 e si riferiscono alle tabelle A e B.

6.3.2 - Titolazioni conduttimetriche : misure ad alta forza ionica

Al fine di caratterizzare le *EDS*, sono state eseguite misure di conducibilità elettrica al variare della forza ionica della soluzione, attraverso delle titolazioni conduttimetriche.

La procedura di laboratorio seguita prevede l'aggiunta, per pesata, di NaCl solido (previo essiccamento in stufa, a 100°C) a volumi noti di *EDS* allo scopo di variarne la concentrazione. Le misure sono state condotte a temperatura costante, a 25°C, e sotto continua agitazione magnetica.

La stessa procedura è stata eseguita utilizzando come soluzione test, solventi di uguale contenuto chimico delle *EDS*. I risultati si riportano nelle tabelle 11 e12 e nei grafici di figure 6.4 e 6.5. Nelle tabelle 44-65 dell'allegato "A", sono riportati i dati relativi alle titolazioni conduttimetriche condotte sulle *EDS*.

Dai dati sperimentali si evince che l'andamento della conducibilità, in funzione della concentrazione di NaCl, può essere espresso tramite una polinomiale del tipo:

$$(6.2) \quad \chi = a \cdot c^2 + b \cdot c + q$$

dove c è la concentrazione di NaCl. Dall' analisi dei valori numerici dei coefficienti a e b , è possibile evidenziare, in alcuni casi, delle nette differenze di comportamento del campione rispetto alla soluzione di uguale composizione presa come riferimento, come riportato nella tabella 13.

Nella tabella 14 sono riportati i valori di conducibilità elettrica ad alta forza ionica relativi all'acqua.

Allo scopo di indagare sull'effetto che una perturbazione, quale l'aggiunta di NaCl, imposta al sistema, possa sortire sulle sue proprietà chimico-fisiche, sono stati esplorati diversi intervalli di concentrazione del sale, variabili da 0 a 4 mol kg⁻¹.

6.3.3 – Dipendenza della conducibilità dalla concentrazione di NaHCO₃: misure a bassa forza ionica

Diluizioni a forza ionica variabile

Da migliaia di campioni a disposizione, ne sono state selezionate alcune decine, sottoposti ad una semplice procedura di diluizione con acqua bidistillata in diversi rapporti di diluizione (variabile da 1:2 a 1:12).

Dei campioni così ottenuti ne è stata misurata la conducibilità elettrica specifica e successivamente sono stati conservati nei contenitori di vetro pyrex in cui sono stati diluiti, in stanza termostata a 25°C, per alcuni mesi.

Il trattamento dei dati è stato fatto considerando il processo di diluizione di una EDS caratterizzata da una concentrazione di sodio iniziale, $m_{Na^+}^i$, e da una conducibilità eccesso iniziale di χ_i^E . Si è ipotizzato che la conducibilità elettrica specifica sia data dal contributo di due termini di cui uno chimico e l'altro omeopatico. Il termine chimico è noto ed è dovuto alla presenza del bicarbonato, l'altro termine è non noto.

$$(6.3) \quad \chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{chem}} + \chi_{\text{homeo}} = c + a \cdot m_{Na^+}^f + b' \cdot m_{\text{homeo}}^f$$

dove $c = 0,29 \pm 0,17$ e $a = 0,932 \pm 0,003$ [131] sono rispettivamente l'intercetta e la pendenza della retta sperimentale che interpola i dati conducibilità elettrica del bicarbonato di sodio in funzione della concentrazione (tabella 1 e grafico di figura 6.6); b' è relativo ad un comportamento non noto del contributo omeopatico. Sperimentalmente si è visto che la conducibilità delle EDS è una funzione lineare della concentrazione di sodio nella soluzione diluita:

$$(6.4) \quad \chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{chem}} + \chi_{\text{homeo}} = c + a \cdot m_{Na^+}^f + b \cdot m_{Na^+}^f$$

Per cui dall'ipotesi di additività avanzata, è possibile ricavare il contributo omeo come funzione della concentrazione di sodio e quindi del rapporto di diluizione, r ($r = m_{Na^+}^f / m_{Na^+}^i$).

Il parametro b è allora ottenuto sperimentalmente, riportando la conducibilità eccesso, calcolata in funzione della concentrazione:

$$(6.5) \quad \chi^E = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{chem}} = b \cdot m_{\text{Na}^+}^f = b \cdot m_{\text{Na}^+}^i \cdot r$$

I dati sono riportati nella tabella 15, e nel grafico di figura 6.7, in particolare, si riportano i valori calcolati di b .

Alcuni campioni, riportati nelle tabelle, sono indicati con la sigla *mix*, ciò ad intendere che sono stati ottenuti dal mescolamento di più *EDS*, diverse tra loro per principio attivo e diluizione. Sono state inoltre condotte misure di conducibilità eccesso nel tempo dei sistemi diluiti, semplicemente con acqua bidistillata, e i risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 16-18 e nei grafici di figure 6.8-6.11.

E' opportuno sottolineare che contemporaneamente alle misure di conducibilità sono state eseguite le misure analitiche di determinazione delle impurezze.

Diluizioni a forza ionica costante

Su di un numero ristretto di campioni sono state condotte misure di conducibilità elettrica a forza ioni costante. I campioni sono stati scelti in base alla loro conducibilità eccesso iniziale, ed in base al contenuto iniziale di sodio.

La procedura eseguita consiste nell'aggiungere quantità note di soluzioni di bicarbonato di sodio, aventi la stessa concentrazione dell'*EDS*, ai campioni in rapporti volumetrici variabili. Il rapporto volumetrico è definito come:

$$(6.6) \quad v = \frac{V_i}{V_f}$$

è una quantità adimensionale compresa tra 0 e 1.

L'attuale concentrazione di bicarbonato di sodio è stata determinata analiticamente, tramite misure di assorbimento atomico, al fine di preparare soluzioni da aggiungere ai campioni, della stessa concentrazione.

Lasciando inalterato il valore della concentrazione molale del bicarbonato, è evidente che a diluirsi sarà soltanto il contributo omeopatico dato alla conducibilità.

Questo effetto è stato studiato nel tempo e i risultati sono riportati nei grafici in figure 6.12 e 6.13 e tabella 19.

Bisogna aggiungere che i campioni così perturbati sono stati conservati in contenitori di PE al fine di eliminare il rilascio di impurezze dovuto alla natura dei recipienti di vetro e quindi, di

mantenere costante la concentrazione di sodio. In questo modo è stato possibile valutare l'evoluzione temporale del solo contributo omeopatico e verificare l'indipendenza delle variazioni di conducibilità eccesso nel tempo dalle variazioni di concentrazione di sodio nel tempo dovute al rilascio graduale, ma non dalla concentrazione iniziale di sodio.

Va comunque sottolineato che le misure analitiche di Na^+ sono state eseguite per verificare eventuali variazioni di concentrazione di sodio dovute al fenomeno dell'evaporazione come conseguenza della non totale ermeticità dei recipienti. I campioni in PE sono stati conservati in stanza termostata a 25°C . Il controllo periodico delle impurezze ha mostrato una variazione della concentrazione di NaHCO_3 , nel corso di 1000 giorni circa, dalla preparazione, dell'ordine del 20%, e minore dell'1% tra una misura e l'altra, mentre i campioni mostrano una variazione della conducibilità dovuta al contributo omeo più del 100%.

6.4 - Misure potenziometriche

Le misure potenziometriche sono state condotte secondo quanto descritto nel capitolo precedente.

6.4.1 - Misure di pH

Tutti i campioni, delle nove preparazioni descritte, sono stati oggetto di misure di pH . Nel Grafico di figura 6.14 sono mostrate misure di pH condotte su campioni a tre diverse concentrazioni di bicarbonato di sodio. Per i tre set di dati, si evince dal grafico, che i valori determinati sono tutti maggiori rispetto a quelli ottenuti per soluzioni aventi la stessa concentrazione di inquinanti.

Anche in questo caso, è stato possibile definire il relativo parametro eccesso pH^E come la differenza tra il pH misurato e quello calcolato attraverso misure analitiche delle impurezze.

$$(6.7) \quad pH^E = pH_{\text{exp}} - pH_{\text{chem}}$$

Dove pH_{exp} rappresenta la misura sperimentale del campione e pH_{chem} quella del chimico.

Misure di pH dipendenti dal tempo.

Anche le misure di pH si sono rivelate inesorabilmente dipendenti dal parametro tempo e cioè dall'età dei campioni. Ciò era in qualche modo prevedibile dato che questo parametro è fortemente dipendente dalla natura del solvente, in particolare dalla sua attività. Questa ultima funge da discriminante per l'effettiva valutazione di un'ipotetica variazione della struttura del solvente, in seguito alla procedura di preparazione.

Nelle tabelle 20-29 sono riportati i valori di pH eccesso in funzione del tempo, ottenuti effettuando misure analitiche di impurezze condotte contemporaneamente alle misure sperimentali di pH . In particolare nel grafico di figura 6.15 è mostrata l'evoluzione temporale del pH^E dei campioni appartenenti alla preparazione di tabella 40.

6.4.2 - Titolazioni potenziometriche

I valori di pH ottenuti, hanno spinto ad ipotizzare che l'attività del solvente sia variata a seguito di una modificazione strutturale subita, dal liquido acqua, e che questa tendenzialmente continua a variare nel tempo, secondo una cinetica non ben definita.

Per confermare tale ipotesi, sono state eseguite misure di f.e.m. di celle galvaniche, schematicamente così rappresentate:



Nello specifico, sono state condotte titolazioni potenziometriche partendo da una soluzione acquosa di concentrazione di $NaCl$ nota. Ad una determinata concentrazione, scelta puramente a scopo di indagine preliminare, sono state aggiunte quantità note di soluzioni di $NaCl$, preparate impiegando come solvente una EDS . Prima dell'aggiunta, esse sono state portate alla temperatura della soluzione in cella.

Le condizioni di lavoro sono tali da garantire l'indipendenza dei risultati da variazioni di temperatura dovute al sistema di misura. Gli andamenti sono visibili nelle figure 6.16-6.18

I valori delle differenze di $f.e.m$ conseguenti alle aggiunte di soluzioni di $NaCl$ in EDS , a concentrazione costante, per un determinato rapporto volumetrico dei due solventi sono riportati nella tabella 30.

6.5 - Misure calorimetriche

Per quanto detto nei capitoli dedicati alla teoria, lo studio delle interazioni fra molecole di soluto può essere affrontato indagando le proprietà che riguardano molecole di soluto solvate.

Le interazioni soluto-soluto in acqua sono sempre mediate dal solvente e per questo motivo determinando il secondo coefficiente del viriale dell'espansione in serie di potenze dell'entalpia eccesso, si possono ottenere indirettamente informazioni sull'azione dei soluti sul solvente[121]. In precedenti lavori [30-36,130-131] condotti nel laboratorio in cui ho svolto la tesi, sono riportati estensivi studi calorimetrici sulle *EDS*, ottenute attraverso la procedura descritta. Nello specifico, [30-31] è stato intrapreso uno studio sul calore di mescolamento di *EDS* con soluzioni acquose di *HCl* e *NaOH*, al fine di determinare il range di concentrazione di tali soluzioni, all'interno del quale il fenomeno del mescolamento potesse contraddistinguere in maniera univoca le *EDS*.

Sulla base dei risultati ottenuti, sono state realizzate, in questo lavoro di tesi, misure sperimentali di calore di mescolamento, di soluzioni di *NaOH* e *HCl* 0,01 m con soluzioni di *EDS*. I dati sono stati trattati come descritto nel capitolo precedente.

In particolare il parametro di nostro interesse è quello pulito dal contributo chimico ed indicato come $-Q_{Mix}^E$.

Il calore di mescolamento eccesso è definito come la differenza tra il calore di mescolamento di soluzioni estremamente diluite con la soluzione di prova e quello ottenuto mescolando una soluzione acquosa di composizione uguale a quella delle *EDS*, con la stessa soluzione di prova.

$$(6.8) \quad -Q_{Mix}^E = -Q_{Mix}^{exp} - (-Q_{Mix}^{chem})$$

Si può osservare dal grafico di figura 5.4, che il valore dell'eccesso termico è dello stesso ordine di grandezza del calore di diluizione di una soluzione di *NaOH* 0,01 m e quindi decisamente misurabile. Inoltre, tutti i calori eccesso misurati, risultano esotermici, ciò vuol dire che il secondo coefficiente del viriale di *NaOH* e *HCl* nelle *EDS* è sempre maggiore di zero, ma è più grande rispetto a quello assunto dall'acqua bidistillata.

In questa tesi sono state eseguite misure di calore di mescolamento sia ad alta che a bassa forza ionica.

6.5.1 – Calore di mescolamento dipendente dalla forza ionica

Misure ad alta forza ionica

Con l'intento di indagare sulle proprietà chimico-fisiche delle *EDS*, sono state condotte misure calorimetriche di campioni sia in assenza che in presenza di un soluto ionico (*NaCl*) a due diverse concentrazioni allo scopo di determinare parametri chimico-fisici, sperimentalmente accessibili e di confrontarne il valore, in tempo reale, con quello di soluzioni di uguale composizione, prese come riferimento.

I campioni, per questa misura, sono stati scelti in base all'età, al valore di m_{Na^+} e χ_i^E .

Lo studio calorimetrico è stato caratterizzato dall'impiego di campioni ottenuti preparando per pesata, soluzioni di *NaCl* a due diverse concentrazioni, 0,5 e 1 m, e utilizzando come solvente le *EDS*. I campioni così ottenuti sono stati confrontati calorimetricamente in tempo reale, con soluzioni alle stesse concentrazioni di *NaCl*, ottenute utilizzando come solventi soluzioni di *NaHCO₃* di concentrazione pari ad $m_{Na^+}^i$.

Le soluzioni di prova di *NaOH* e *HCl* 0,01 m sono state ottenute utilizzando come solvente per la preparazione, soluzioni acquose di *NaCl* di concentrazione pari a 0,5 e 1 m. La stessa linea di base è stata ottenuta inviando ai due rami del calorimetro soluzioni acquose di *NaCl* di concentrazione 0,5 e 1 m, a seconda che l'esperimento fosse condotto a 0,5 o a 1 m.

Lo scopo è stato quello di verificare come, l'introduzione di una perturbazione, quale l'aggiunta di *NaCl*, potesse variare al parametro $-Q_{mix}^E$, misurato rispetto a quello ottenuto per campioni non perturbati.

Tale differenza è riportata nelle tabelle 31-36 e nei grafici 6.19-6.22. La scelta di utilizzare concentrazioni di *NaCl* pari a 0,5 e 1 m, è stata fatta esclusivamente a scopo di indagine preliminare, per stabilire quali potessero essere le condizioni sperimentali migliori e cioè quelle che mettessero maggiormente in risalto il fenomeno dell'eccesso termico. Le misure calorimetriche ad alta forza ionica sono state condotte nel tempo e i risultati sono riportati nella tabella 34 e nei grafici 6.23-6.27.

Misure a bassa forza ionica

Sono state eseguite misure di calore di mescolamento di *EDS* che hanno subito il processo della semplice diluizione con acqua bidistillata. Come descritto nel paragrafo relativo alla conducibilità, anche in questo caso è stato possibile stabilire una correlazione lineare tra il parametro esplicativo del fenomeno $-Q_{mix}^E$ e la concentrazione di Na^+ in soluzione, determinata analiticamente. I dati sono riportati nella tabella 37 e nei grafici 6.26-6.28 è possibile visualizzarne l'andamento.

6.6 - Confronto tra misure di conducibilità elettrica e calore di mescolamento

In diversi lavori sperimentali, [32-36], è stata mostrata l'esistenza di una correlazione lineare tra due parametri chimico-fisici indipendenti, quali la conducibilità elettrica specifica e il calore di mescolamento. Per evidenziare maggiormente il fenomeno si fa riferimento alla grandezza eccesso, χ^E e $-Q_{mix}^E$, ottenute sottraendo alle grandezze misurate i contributi dovuti alle impurezze chimiche.

La correlazione lineare tra i due parametri pone l'accento su di una possibile chiave interpretativa, comune ad essi, del fenomeno, e cioè quella legata a variazioni della struttura del solvente derivante dalla procedura di preparazione. Tali correlazioni sono esistenti anche sui parametri determinati in seguito a perturbazioni imposte al sistema ed inoltre esse evolvono con il tempo [30-36] e come evidenziato dai grafici riportati.

Essendo la calorimetria una tecnica distruttiva, non è stato possibile effettuare misure su tutti i campioni, ma è possibile avere informazioni indirettamente sull'evoluzione temporale dell'eccesso termico sfruttando la correlazione lineare che si stabilisce tra la conducibilità eccesso e il calore eccesso, mantenuta nel tempo con variazioni di pendenza. I confronti tra i due parametri chimico-fisici, sono riportati nella tabella 38 e nei grafici 6.29, 6.30.

6.7 - Misure di tempi di rilassamento

Misure di tempi di rilassamento del sodio, sono state condotte su diversi campioni di *EDS*, in collaborazione con l'università di Cagliari.

In particolare, i campioni sono stati preparati a diverse concentrazioni di *NaCl*, utilizzando *EDS* come solventi ed i valori di T_l , misurati sono stati confrontati con quelli ottenuti misurando il T_l di soluzioni di *NaCl* preparate con solvente acqua, nelle stesse condizioni sperimentali e di sensibilità dello strumento e contemporaneamente.

Le tabelle 39 e 40 e il grafico in figura 6.31 mostrano i risultati ottenuti.

Tabella 1 Conducibilità elettrica di soluzioni di NaHCO_3 , a 25°C

Sistema		$\mu\text{S cm}^{-1}$ ^a	
H ₂ O bid. m NaHCO_3 (10^5)		1.2±0.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ^a	
1,0	1,6	98,0	92,2
1,5	2,0	3,2	3,5
2,0	2,5	4,1	4,2
2,5	2,8	6,2	6,1
3,0	3,2	8,2	8,1
3,5	3,5	10,0	10,2
4,0	4,1	15,0	13,8
4,5	4,6	20,0	19,8
5,0	5,0	25,0	24,3
6,0	6,1	31,0	28,6
7,0	6,9	35,0	34,1
8,0	7,9	40,0	38,5
10,0	9,8	51,0	48,6
25,0	24,1	56,0	53,6
50,0	47,1	60,0	58,0
75,0	71,1	70,0	67,0
100,0	93,6	77,0	74,5
2,0	2,0	91,0	87,6
7,2	6,8	100,0	96,2
12,0	11,6	1,2	1,9
17,0	16,1	2,0	2,4
23,0	21,1	99,0	93,7
28,0	26,2	96,0	90,1
33,0	28,5	86,0	80,2
38,0	34,0	79,0	74,2
43,0	39,9	74,0	69,9
48,0	44,6	62,0	57,8
54,0	49,2	49,0	46,1
58,0	53,6	55,0	51,4
63,0	57,9	40,0	37,8
69,0	64,2	35,0	32,9
74,0	69,0	25,0	22,6
79,0	73,1	15,0	14,4
83,0	77,2	10,0	9,9
88,0	82,5	7,4	7,2
93,0	87,2	5,4	5,2

^a) Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. ^b) $\chi_{\text{NaHCO}_3} = c + a m_{\text{Na}^+}^f$ dove: $c = 0.29 \pm 0.17$ e $a = 0.932 \pm 0.003$.

Tabella2 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ entrambe 5.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 5.0 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	21 ^c	171 ^c	178 ^c	232 ^c	382 ^c
ASR 5CH	-0,6	-0,5		-0,2	1,3
ASR 6CH	0,4	2,3	2	4,8	7,1
ASR 7CH	0,4	0,5		2,1	2,3
ASR 8CH	0,3	3,1		4,0	5,0
ASR 9CH	0,3	2,1	1,7	2,8	2,3
ASR 10CH	0,2	3,2		6,3	8,1
ASR 11CH	0,2	3,4		4,6	9,4
ASR 12CH	0,4	2,8	2,4	4,1	4,1
ASR 13CH	0,3	1,1		2,4	3,0
ASR 14CH	0,4	1,3		1,8	2,0
ASR 15CH	0,5	4,6		6,9	
ASR 16CH	0,5	2,2		3,0	3,1
ASR 17CH	0,4	5,4	5,4	6,8	6,6
ASR 18CH	0,4	1,9		3,6	10,2
ASR 19CH	0,2	4,3		6,7	8,3
ASR 20CH	0,3	2,4		6,2	6,6
ASR 21CH	0,5	3,7		5,6	10,7
ASR 22CH	0,5	1,1		1,8	2,8
ASR 23CH	0,4	2,6		3,3	4,5
ASR 24CH	0,3	0,7		1,8	1,9
ASR 25CH	0,4	2,3		5,1	
ASR 26CH	0,5	4,2		5,0	7,9
ASR 27CH	0,2	0,8		1,7	2,0
ASR 28CH	0,1	0,7		2,1	3,2
ASR 29CH	0,2	0,3		0,7	3,8
ASR 30CH	0,1	4,9	4,6	6,4	9,9

^a conducibilità eccesso (μS cm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1,2\pm 0,1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella3 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ entrambe 5.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 5.0 ± 0.1 (µS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione.

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	<i>Età</i>			
	171 ^c	232 ^c	387 ^c	732 ^c
ASR 5CH	0,3	0,3	1.7	5.6
ASR 6CH	2,2	4	4.5	
ASR 7CH	2,1.	3.8	4.6	
ASR 8CH	1,3	2.6	2.6	
ASR 9CH	3,8	4.6	1.8	
ASR 10CH	1,8	2.4	3.6	
ASR 11CH	0,3	2.3	1.6	
ASR 12CH	2,1	3.5	3.3	
ASR 13CH	1,5	2.7	3.7	
ASR 14CH	1,4	2.3	2.7	
ASR 15CH	2,9	3.2	3.9	
ASR 16CH	2,5	5.2	8.7	
ASR 17CH	1,3	3.6	4.0	
ASR 18CH	2	3.4	4.2	7.9
ASR 19CH	2,3	5.1	9.5	
ASR 20CH	0,6	2.3	3.8	
ASR 21CH	2,1	3.8	4.6	
ASR 22CH	0,8	1.5	2.0	
ASR 23CH	3,4	4.9	5.3	
ASR 24CH	0,1	0.8	1.4	
ASR 25CH	0,1	1.1	1.6	
ASR 26CH	0,1	1.7	4.3	
ASR 27CH	1,7	3	4.8	
ASR 28CH	1,7	3	5.8	
ASR 29CH	0,7	1.4	2.7	
ASR 30CH	3,3	5.3	8.4	8.6

^a conducibilità eccesso (µS cm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1.2\pm 0.1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella4 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età				
	104 ^c	166 ^c	208 ^c	327 ^c	732 ^c
ASR 6CH	4.7	8.4	12.2		
ASR 9CH	0.5	1.9	3.2	5.3	
ASR 9CH	0.1	0.5	1.2	0.8	
ASR 12CH	-0.3	1.0	2.5	2.6	
ASR 12CH	0.4	0.5	1.8	1.9	
ASR 12CH	-0.3	0.7	1.1	0.8	
ASR 30CH	-0.6	0.2	2.2	3.3	
ASR 30CH	1.3	3.0	4.3	4.6	
ASR 30CH	0.3	1.5	1.8	2.9	10.0
ASR 30CH	-0.2	0.7	1.6	1.1	

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella5 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età					
	93 ^c	97 ^c	152 ^c	188 ^c	304 ^c	732 ^c
W 3CH	4.2		10,3	14.5		
W 6CH	1.1		2,9	4.9	6.6	
W 9CH	-0.3		0.0	0.7	0.5	
W 9CH	0.1		2,0	2.8	3.5	
W 12CH	0.7		7,5	3.7	2.7	
W 12CH	1.5		2,9	2.0	3.6	
W 12CH	0.8		1,5	1.7	1.5	
W 12CH	0.1		1,3	1.8	1.2	
W 30CH	0.1		1,2	1.8	2.5	10.6
W 30CH	0.4		1,3	2.4	3.6	
W 30CH	0.1		0,9	1.4	1.6	
W 30CH	1.5		4,1	5.8	10.6	
W 30CH	-0.6		-0,2	0.4	0.1	
W 30CH	1.0		3,6	4.5	7.9	
W 30CH	0.8		1,4	3.0	3.7	
W 30CH	-0.2		0,5	1.4	1.4	
W 30CH	5.8	6.2	11,4			
W 30CH	4.2	4.6	7,4			
W 30CH	1.2	1.8	2,2			
W 30CH	4.8	6.8	5,8			
W 30CH	2.9		4,9			
W 30CH	2.	3.2	4,0			
W 30CH	1.4		2,3			
W 30CH	1.8		3,2			

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella6 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età			
	0.584 ^c	92 ^c	146 ^c	314 ^c
W 3CH	-0.1	-0.4	1.0	
W 6CH	-0.1	1.2	1.2	3.0
W 9CH	0.1	0.9	1.2	2.0
W 9CH	0.6	0.1	0.7	0.2
W 12CH	0.8	0.3	0.6	1.0
W 12CH	-0.1	-0.5	0.7	1.0
W 12CH	0.3	-0.2	0.4	1.0
W 12CH	0.7	0.2	0.5	0.7
W 30CH	0.6	-0.4	0.8	1.3
W 30CH	0.8	0.3	0.8	1.8
W 30CH	0.7	0.2	0.5	0.3
W 30CH	0.0	-0.5	0.0	0.0
W 30CH	0.5	0.0	0.4	1.4
W 30CH	-0.2	-0.7	-0.1	-0.1
W 30CH	-0.1	-0.6	-0.1	1.5
W 30CH	0.4	0.1	1.0	4.5
W 30CH	0.4	-0.1	0.6	1.6
W 30CH	-0.2	0.2	1.0	
W 30CH	0.8	0.8	1.6	
W 30CH	0.1	0.1	1.1	
W 30CH	0.6	1.2	1.8	
W 30CH	1.1	1.2	1.8	
W 30CH	0.6	0.6	1.7	
W 30CH	-0.1	-0.1	1.3	
W 30CH	0.5	0.5	2.0	

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1.2\pm 0.1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella7 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età				
	81 ^c	91 ^c	150 ^c	185 ^c	298 ^c
2.4 D 3CH		-0.2	-0.1	0.8	8.0
2.4 D 6CH	-0.3	-1.4		-0.4	-0.2
2.4 D 9CH	-1.1	-1.5		-0.3	-0.4
2.4 D 12CH	-0.5	-1.1		-0.1	-0.3
2.4 D 30CH		-1.5		-0.7	-0.6
2.4 D 30CH	-0.9	-1.3		-0.5	-0.5
2.4 D 30CH		-1.0	-0.8	0.1	
2.4 D 30CH		-0.5	-0.3	0.5	4.6
2.4 D 30CH		-0.1		1.3	1.9
2.4 D 30CH	-0.4	-1.2	-0.4	0.0	-0.9
2.4 D 30CH		-0.5		0.0	-0.7
2.4 D 30CH		-0.1		0.2	0.0
2.4 D 30CH		-0.2		0.3	1.3
2.4 D 30CH		2.2		3.0	7.4

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1.2\pm 0.1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 8 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: succussione

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età			
	79 ^c	91 ^c	147 ^c	182 ^c
W 6CH		-0.3	0.6	2,1
W 9CH	-1.2	-1.0	0.0	0,2
W 9CH		-0.7	-0.3	0,7
W 9CH		0.0	1.3	2,9
W 12CH		-0.1	0.2	2,2
W 12CH	-0.6	-0.8		0,9
W 30CH		-0.7	-0.2	1,0
W 30CH		-1.1	-0.4	0,4
W 30CH		-0.8	-0.2	0,7
W 30CH	-0.8	-1.0	0.4	0,9
W 30CH		-0.3	0.3	1,3
W 30CH		-0.4	1.8	4,4
W 30CH	-0.9		-0.9	0,2
W 30CH		-0.8	-0.2	0,6
W 30CH		-0.4	-0.2	2,0
W 30CH		-0.2	0.5	1,6
W 30CH		0.6	2.0	4,9
W 30CH		-0.5	0.0	1,3
W 30CH		-0.5	0.5	1,7
W 30CH	0.3	0.7	2.7	3,7
W 30CH		0.6	1.7	4,5
W 30CH		-0.5	0.9	2,1

^a conducibilità eccesso (μS cm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1.2\pm 0.1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 9 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo 2,4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: vortex

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età			
	90 ^c	146 ^c	187 ^c	309 ^c
2.4 D 3CH	2.8	4.2	5.6	5.5
2.4 D 6CH	-1.0	-0.3	-0.5	-0.9
2.4 D 9CH	-1.0	-0.3	-1.0	-0.8
2.4 D 12CH	-0.8	-0.4	-0.8	
2.4 D 30CH	-1.0	-1.0	-0.7	
2.4 D 30CH	0.6	2.1	2.2	3.2
2.4 D 30CH	0.8	1.2	1.9	3.1
2.4 D 30CH	2.3	4.6	4.9	
2.4 D 30CH	1.9	4.3	5.5	3.9
2.4 D 30CH	1.4	2.5	2.7	
2.4 D 30CH	0.8	2.3	2.2	1.9
2.4 D 30CH	1.2	2.1	2.4	6.7
2.4 D 30CH	1.5	3.1		
2.4 D 30CH	0.9	1.8		

^a conducibilità eccesso (μS cm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O}=1.2\pm 0.1$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella10 Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm⁻¹); metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	Età			
	92 ^c	145 ^c	167 ^c	312 ^c
W 3CH	-0.9	-0.3		-0.5
W 6CH	-1.0	-0.2		-0.4
W 9CH	-0.8	-0.3		-0.2
W 12CH	-0.6	-0.5		-0.2
W 30CH	-0.5	0.0		-0.4
W 30CH	1.0	2.1		
W 30CH	1.6			
W 30CH	2.5			
W 30CH	1.6			
W 30CH	1.5			
W 30CH	2.7			
W 30CH	2.6			
W 30CH	4.1			
W 30CH	0.9		3.7	

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella A Misure di conducibilità eccesso di EDS relative al grafico 6.2, a 25°C

Sistema	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$
	Età			
	21 ^c	171 ^c	232 ^c	382 ^c
ASR 8 CH	0.3	3.1	4.0	5.0
ASR 10 CH	0.2	3.2	6.3	8.1
ASR 11 CH	0.2	3.4	4.6	9.4
ASR 18 CH	0.4	1.9	3.6	10.2
ASR 19 CH	0.2	4.3	6.7	8.3
ASR 21 CH	0.5	3.7	5.6	10.7
ASR 26 CH	0.5	4.2	5.0	7.9

Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ 5 × 10⁻⁵ M (mol/L).

Conducibilità del solvente: 5.0±0.1 (μS cm⁻¹)

^a conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella B Misure di conducibilità eccesso di EDS relative al grafico 6.3, a 25°C

Sistema	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	$\chi^{E1,2}$	
	<i>Età</i>							
	93 ³	146 ³	171 ³	187 ³	232 ³	307 ³	387 ³	732 ³
ASR 5 CH ^a			0.3		0.3		1.7	5.6
ASR 18 CH ^a			2		3.4		4.2	7.9
ASR 30 CH ^a			3.3		5.3		8.4	8.6
ASR 30 CH ^b	0.3		1.5	1.8		2.9		10.0
W 6 CH ^c	1.1	2.9		4.9		6.6		
W 30 CH ^c	0.1	1.2		1.8		2.5		10.2
2.4D 30 CH ^d	1.2	2.1		2.4		6.7		

a) Conducibilità eccesso di EDS di ASR, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ 5 x 10⁻⁵ M (mol/L). Conducibilità del solvente: 5.0±0.1 (μS cm⁻¹).

b) Conducibilità eccesso di EDS di ASR, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 x 10⁻⁵ M (mol/L). Conducibilità del solvente: 7.3.0±0.1 (μS cm⁻¹).

c) Conducibilità eccesso di EDS , a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 x 10⁻⁵ M (mol/L). Conducibilità del solvente: 7.3.0±0.1 (μS cm⁻¹).

d) Conducibilità eccesso di EDS di 2.4 D, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO₃ 10 x 10⁻⁵ M (mol/L). Conducibilità del solvente: 9.6.0±0.1 (μS cm⁻¹).

¹ conducibilità eccesso (μScm⁻¹) ² media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$ ³ Età del sistema (giorni)

Tabella 11 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C EDS: W 30 CH, età 483 giorni, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0381	4,6
0,0838	9,7
0,1185	13,4
0,1793	19,5
0,2481	26,2
0,3176	31,5
0,3964	38,6
0,4821	45,9
0,5592	52,3
0,6524	59,8
0,7255	67,8
1,0693	94,2
1,1696	103,2
1,3565	118,4
1,6344	141,3
1,1147	98,9
1,1399	100,9
1,1893	105,4
1,2388	110,0
1,3009	115,2
1,3945	121,7
1,4502	125,5
1,5375	132,0
1,5744	135,9
1,6679	144,3
1,7300	147,6
1,7858	150,8
1,8848	156,0
0,6055	56,8
0,4382	43,3
0,3572	34,8
0,2078	22,5
0,9096	80,8
0,9663	84,7
1,0220	88,6
1,0463	91,8
0,8853	79,5
0,8421	75,7
0,7854	71,1
1,4934	129,4
1,6059	139,8
1,8164	152,7
1,8416	154,0
1,2640	113,2
0,8693	81,9
0,9216	86,4
0,7756	73,7
0,7095	67,2
0,9779	88,6
1,0220	93,1

^{a)}concentrazione di NaCl in mol kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in μS cm⁻¹

Tabella12 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
 EDS: W 12 CH, età:453 giorni; solvente: NaHCO₃ 7,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}	Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}	H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}	m NaCl	χ ^{b)}
0,0043	0,5	0,3490	36,2
0,0104	1,2	0,3615	37,3
0,0154	1,7	0,3708	38,2
0,0197	2,3	0,3875	39,7
0,0240	2,8	0,3992	40,9
0,0297	3,4	0,4112	42,0
0,0361	4,0	0,4228	43,0
0,0407	4,6	0,4360	44,2
0,0453	5,0	0,4483	45,3
0,0522	5,7	0,4576	46,2
0,0608	6,8	0,4706	47,3
0,0684	7,6	0,4783	48,0
0,0731	8,1	0,4904	49,1
0,0813	8,9	0,5042	50,4
0,0931	10,1	0,5168	51,5
0,1014	11,0	0,5313	52,8
0,1102	11,9	0,5446	54,0
0,1173	12,5	0,5563	55,0
0,1222	13,0	0,6058	58,0
0,1274	13,5	0,6182	59,0
0,1331	14,1	0,6363	60,5
0,1423	14,8	0,6476	61,4
0,1479	15,3	0,6653	62,9
0,1535	15,9	0,6754	63,7
0,1603	16,5	0,6886	64,9
0,1686	17,4	0,7034	66,2
0,1764	18,1	0,7315	68,4
0,1818	18,7	0,7819	72,4
0,1929	19,8	0,8273	77,8
0,2007	21,7	0,8477	79,5
0,2068	22,3	0,8569	80,3
0,2146	23,1	0,8893	83,0
0,2209	23,7	0,9128	85,0
0,2314	24,8	0,9399	87,1
0,2395	25,6	0,9692	89,4
0,2463	26,3	0,9962	91,5
0,2545	27,1	1,0186	93,2
0,2609	27,7	1,0421	95,0
0,2687	28,5	1,0607	96,4
0,2793	29,4	1,1017	98,2
0,2884	30,3	1,1266	100,2
0,2945	30,9		
0,3062	32,0		
0,3252	33,8		
0,3329	34,6		
0,3435	35,6		

^{a)} concentrazione di NaCl in mol kg⁻¹, ^{b)} Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)} media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 13 Misure di conducibilità elettrica di EDS al variare della forza ionica, a 25 °C

Sistema	Età	$M^1 \times 10^{-5}$	$\chi^2 \times 10^{-3}$	I^3	a^4	b^5	$q^6 \times 10^{-3}$
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-1	-16.9±0.6	101.3±0.5	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-1.4	-15.9±0.4	100.9±0.4	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-2	-13.7±0.2	98.9±0.3	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-2.3	-13.6±0.2	98.9±0.3	0
solvente		7.5	7.5±0.1	0-0.5	-30.7±1.4	107.6±0.4	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-3.3	-11.6±0.1	96.5±0.2	0
W 9 CH	449	7.5	11.4±0.1	0-1.4	-18.8±0.7	102.3±0.6	4.1
W 12 CH	453	7.5	9.7±0.1	0-1	-16.7±0.5	107.9±0.4	2.4
W 12 CH	456	7.5	13.2±0.1	0-2.3	-12.3±0.4	97.3±0.8	5.9
2.4 D 9CH	466	10.0	9.6±0.1	0-3.3	-11.3±0.3	97.4±0.8	0
ASR 6 CH	559	5.0	10.6±0.1	0-3.3	-10.4±0.4	92.7±0.2	5.0
ASR 30 CH	496	7.5	13.2±0.1	0-3.3	-11.4±0.3	97.5±0.9	5.9
W 12 CH	483	7.5	13.1±0.1	0-2	-7.7±0.5	98.1±0.8	5.8
W 30 CH	484	7.5	10.5±0.1	0-2.3	-6.3±1.5	78.8±0.3	3.2
W 30 CH	498	7.5	10.8±0.1	0-2	-13.5±0.6	99.1±1.0	3.5
ASR 30 CH	522	7.5	13.5±0.1	0-0.5	-36.5±1.3	108.1±0.4	6.2
W 9 CH	394	6.0	10.2±0.1	0-2.3	-12.3±0.6	96.8±1.0	4.2
W 9 CH	404	8.5	11.2±0.1	0-2	-12.6±0.8	97.0±1.2	2.7
W 3CH	506	10.0	16.3±0.1	0-1.4	-17.1±0.7	103.8±0.7	6.3
W 3 CH	464	1.0	9.9±0.1	0-2.3	-12.8±0.6	99.5±0.9	8.9
W 30 CH	435	6.0	21.7±0.1	0-3.3	-10.1±0.4	92.1±1.0	15.7
ASR 21 CH	628	5.0	16.0±0.1	0-2.5	-11.9±0.4	95.8±0.8	11.0
W 9 CH	538	7.5	12.5±0.1	0-2.2	-13.7±0.7	98.9±1.1	5.0
W 30 CH	534	7.5	11.3±0.1	0-2.2	-11.5±0.8	95.8±1.4	3.8
W 30 CH	538	7.5	13.1±0.1	0-2.2	-11.3±1.0	93.6±1.6	5.6
W 30 CH	539	10.0	10.7±0.1	0-2.3	-11.8±0.9	93.7±1.6	7.0
W 30 CH	443	6.0	6.2±0.1	0-3.3	-9.4±0.6	89.5±1.5	0
W 12 CH	529	10.0	13.0±0.1	0-2.3	-12.5±0.5	97.1±1.0	3.0

¹Concentrazione del solvente NaHCO₃, utilizzato per la preparazione m (mol/L)

²Conducibilità iniziale prima dell'aggiunta di NaCl a 25° C (mS/cm)

³Intervallo di concentrazione di NaCl m (molkg⁻¹)

⁴Coefficiente di c²

⁵Coefficiente di c

⁶Conducibilità eccesso a 25 ° C (mS/cm) rispetto al solvente di riferimento

Tabella 14 Misure di conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl a titolo noto e variabile, a 25° C

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}						
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}						
m NaCl	χ ^{b)}						
0,1735	18,0	0,1878	19,6	0,3027	29,6	0,1353	13,4
0,4498	41,8	0,2059	21,2	0,3125	30,6	0,1518	15,1
0,7359	64,4	0,2231	22,6	0,3234	31,6	0,1660	16,3
0,9581	82,2	0,2465	24,4	0,3363	32,6	0,1784	17,6
1,2005	97,1	0,2695	26,5	0,3509	33,9	0,1974	19,5
1,4344	110,6	0,2902	28,3	0,3655	35,1	0,0138	1,5
1,9181	139,6	0,3097	30,2	0,3756	36,0	0,0177	2,0
2,1890	152,8	0,3318	32,1	0,3888	37,2	0,0209	2,3
0,2395	23,9	0,3535	34,1	0,3998	38,2	0,0243	2,7
0,4635	43,5	0,3844	36,7	0,4145	39,3	0,0291	3,2
0,6635	60,5	0,4070	38,5	0,4287	40,5	0,0341	3,7
0,8754	74,4	0,4424	41,6	0,4459	42,1	0,0381	4,2
1,0778	89,3	0,4766	44,5	0,4628	43,4	0,0455	4,9
1,3005	106,2	0,5010	46,6	0,4762	44,5	0,0516	5,6
1,5085	118,6	0,0106	1,0	0,4943	46,0	0,0580	6,2
1,7097	128,2	0,0112	1,4	0,5072	47,0	0,0656	7,2
1,9350	139,9	0,0153	1,6	0,5201	48,2	0,0721	7,8
2,1829	150,0	0,0175	2,1	0,5410	49,8	0,0773	8,4
0,2320	23,5	0,0219	2,3	0,5509	50,7	0,0832	9,0
0,4183	39,9	0,0227	2,7	0,0042	0,7	0,0887	9,5
0,5915	54,1	0,0279	3,0	0,0125	1,3	0,0951	10,2
0,7771	66,6	0,0340	3,6	0,0169	1,8	0,1026	10,9
0,9736	78,9	0,0381	4,2	0,0224	2,5	0,1100	11,7
1,1615	91,3	0,0447	4,9	0,0284	3,0	0,1199	12,6
1,5728	122,8	0,0522	5,6	0,0335	3,5	0,1269	13,3
1,7538	130,8	0,0599	6,3	0,0361	3,9	0,1391	14,5
1,9388	141,7	0,0645	7,0	0,0423	4,4	0,1484	15,4
2,1661	152,8	0,0727	7,7	0,0467	5,0	0,1589	16,5
0,2257	22,8	0,0787	8,5	0,0526	5,5	0,1669	17,2
0,4167	39,3	0,0864	9,2	0,0574	6,1	0,1757	18,0
0,6531	57,7	0,0965	10,2	0,0610	6,8	0,1882	19,0
0,8311	70,6	0,1034	10,9	0,0654	7,3	0,1934	19,5
1,0352	84,1	0,1089	11,5	0,0749	8,0	0,2002	20,2
1,2446	97,2	0,1166	12,2	0,0935	9,3	0,2084	20,9
0,0103	1,3	0,1229	12,9	0,1024	10,2	0,2169	21,7
0,0116	1,4	0,1323	13,8	0,1064	10,8	0,2236	22,3
0,0128	1,6	0,1408	14,6	0,1123	11,5	0,2312	23,0
0,0150	1,9	0,1486	15,3	0,1214	12,1	0,2439	24,1
0,0199	2,4	0,1559	16,1	0,1266	12,8	0,2506	24,8
0,0263	3,1	0,1688	17,3	0,1349	13,7	0,2592	25,5
0,0312	3,7	0,1778	18,2	0,0067	0,4	0,2660	26,2
0,0374	4,3	0,1855	19,0	0,0168	1,2	0,2758	27,2
0,0471	5,5	0,1955	19,8	0,0240	1,9	0,2898	28,4
0,0504	6,2	0,2015	20,4	0,0291	2,6	0,3009	29,4
0,0576	6,7	0,2113	21,3	0,0413	3,8	0,3092	30,2
0,0699	8,0	0,2190	22,0	0,0484	4,4	0,3199	31,1
0,0749	8,5	0,2261	22,7	0,0574	5,6	0,3338	32,4
0,0858	9,5	0,2401	23,9	0,0665	6,1	0,3477	33,6
0,0961	10,6	0,2536	25,1	0,0749	7,1	0,3613	34,8
0,1091	11,9	0,2597	25,7	0,0832	7,9	0,3817	36,6
0,1187	12,9	0,2689	26,6	0,0973	10,1	0,3993	38,1
0,1316	14,1	0,2777	27,4	0,1063	10,7	0,4170	39,6
0,1482	15,8	0,2775	28,2	0,1159	11,9	0,4355	41,2
0,1603	16,9	0,2951	28,9	0,1258	12,5	0,4526	42,6

^{a)}Soluzioni di NaCl a titolo noto e variabile preparata in solvente acqua bidistillata in mol kg⁻¹, ^{b)} Conducibilità elettrica specifica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)} media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata (μS cm⁻¹)

Tabella 14 (continuo)

Sistema ^{a)}	χ^b	Sistema ^{a)}	χ^b	Sistema ^{a)}	χ^b
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}	H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}	H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ^b	m NaCl	χ^b	m NaCl	χ^b
0,4680	43,9	1,3728	110,3	1,5735	121,6
0,4911	45,9	1,4560	115,0	1,6752	127,3
0,5140	47,8	1,5403	119,4	1,7743	131,8
0,5443	50,2	1,6789	122,9	1,8639	136,8
0,5657	51,9	2,0312	146,6	1,9565	141,4
0,5928	54,0	2,2854	158,5	2,0501	146,1
0,6204	54,5	2,5332	168,6	2,1494	150,9
0,6532	57,0	3,0086	188,7	2,2512	155,9
0,7224	62,3	0,0299	2,1	2,3914	164,2
0,7716	65,9	0,0591	5,3	2,5438	170,8
0,8419	71,0	0,0953	9,2	2,7232	177,9
0,9037	77,1	0,1389	13,8	2,9137	186,0
0,9759	82,3	0,1838	18,4	3,1188	192,7
1,0255	85,6	0,2323	23,2	3,2649	196,0
1,0908	89,9	0,3325	32,0	0,1197	12,9
1,1631	95,1	0,3905	37,2	0,2449	24,8
1,2379	99,9	0,4316	40,4	0,3686	36,1
1,2956	103,6	0,4879	45,3	0,5004	47,4
0,0119	1,4	0,5327	49,1	0,6489	59,5
0,0228	2,7	0,5792	52,9	0,8159	72,0
0,0466	5,2	0,6304	57,1	0,9747	83,7
0,0723	8,1	0,6869	63,1	1,1534	95,8
0,0970	10,6	0,7418	67,4	1,3173	107,0
0,1225	13,1	0,8018	72,1	1,4485	112,9
0,1487	15,7	0,8590	76,5	1,6145	125,8
0,1708	17,8	0,9102	80,3	1,7981	135,2
0,1964	20,3	0,9792	84,5	0,4706	43,7
0,2247	23,0	1,0334	88,3	1,0238	83,0
0,2425	24,7	1,0916	92,2	1,6683	120,1
0,2626	26,5	1,1422	95,8	2,0139	138,0
0,2853	28,6	1,1966	97,1	2,4901	163,5
0,3077	30,7	1,2519	101,2	3,1861	193,0
0,3361	33,2	1,3102	105,6	3,5861	204,0
0,3662	35,8	1,3718	109,5	3,9967	212,1
0,3989	38,6	1,4322	113,3	4,3992	222,6
0,4286	41,2	1,4900	116,9	0,4620	42,6
0,4628	44,1	1,6131	120,5	1,0311	85,5
0,4905	46,4	1,6131	124,1	1,6296	118,8
0,5238	49,2	1,7560	134,8	2,1517	141,7
0,5627	52,4	0,0323	3,6	2,7010	169,9
0,5957	53,0	0,1127	11,9	3,3241	187,1
0,6249	54,9	0,3853	36,8	3,9996	212,9
0,6526	57,0	0,4749	44,5	4,6624	230,6
0,6876	59,6	0,5633	51,5	1,2887	103,1
0,7349	63,0	0,6547	58,7	1,3715	109,0
0,7871	66,8	0,7440	64,6	1,4740	115,2
0,8499	71,2	0,8302	71,3	1,1838	96,6
0,9138	78,8	0,9301	78,2	1,2363	99,9
0,9788	83,3	1,0242	84,6	1,2940	104,2
1,0535	88,2	1,1172	90,9	1,2094	97,9

^{a)}Soluzioni di NaCl a titolo noto e variabile preparata in solvente acqua bidistillata in mol kg⁻¹, ^{b)} media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.

Tabella15 Conducibilità elettrica (χ) e conducibilità eccesso iniziale (χ_i^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r), a 25°C

Sistema					χ_i^1								
H ₂ O					1.2±0.2 ²⁾								
Sistema	b	χ_i	$m_{Na^+}^i$ (10^5)	$\chi_i^{E(3)}$	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)
W 30CH	0.58±0.03	11.0	8.0	4.4	6.0 (.5)	4.2 (.3)	3.0 (.24)	2.7 (.19)	1.9 (.12)				
2,4D 9 CH	0.84±0.04	15.0	8.1	7.2	6.8 (.4)	4.6 (.3)	3.2 (.24)	3.0 (.19)	1.7 (.12)				
MIX 1 ^{a)}	1.24±0.04	15.0	6.6	8.5	7.0 (.5)	4.7 (.3)	4.0 (.24)	3.0 (.19)					
MIX 2 ^{b)}	1.4±0.1	15.0	6.8	8.4	8.8 (.5)	5.8 (.3)	5.0 (.24)	4.4 (.19)	3.4 (.12)				
MIX 3 ^{c)}	0.79±0.06	11.3	6.5	4.7	6.3 (.5)	4.5 (.3)	3.6 (.24)	2.7 (.19)	2.3 (.12)				
MIX 4 ^{d)}	1.3±0.1	14.6	6.8	7.6	8.6 (.5)	6.0 (.3)	4.5 (.24)	3.9 (.19)	2.7 (.11)				
MIX 5 ^{e)}	0.92±0.03	22.1	12	10.6	12 (.5)	7.8 (.3)	5.3 (.24)	4.7 (.19)	2.2 (.08)				
MIX 6 ^{f)}	1.0±0.1	8.9	4.8	4.1	4.6 (.5)	3.7 (.3)	3.2 (.25)	3.4 (.20)	1.9 (.11)				
MIX 7 ^{g)}	1.16±0.09	17.0	10	10.4	9.0 (.5)	7.0 (.3)	6.1 (.25)	5.3 (.20)	4.2 (.17)	3.1 (.14)	2.8 (.10)	1.9 (.08)	
AM 6 CH	1.33±0.02	15.3	6.7	8.7	8.0 (.5)	5.6 (.3)	3.9 (.25)	3.0 (.20)	2.5 (.14)	2.3 (.11)	2.0 (.10)		
AM 12 CH	0.80±0.04	12.3	6.7	5.8	5.6 (.5)	4.0 (.3)	2.5 (.25)	2.6 (.20)	2.2 (.17)	2.1 (.14)	2.0 (.12)	1.7 (.11)	1.5 (.1)
MIX 8 ^{h)}	1.34±0.04	16.0	6.7	9.4	7.8 (.5)	4.5 (.3)	3.5 (.25)	3.1 (.20)	2.6 (.17)	2.5 (.14)	2.3 (.12)	2.2 (.11)	2.2 (.1)
ASR 9 DH	0.78±0.02	10.1	5.9	4.3	7.1 (.67)	5.7 (.5)	4.4 (.4)	3.7 (.33)	3.5 (.29)	3.0 (.25)	2.6 (.22)	2.2 (.20)	1.8 (.17)
ASR 14DH	1.69±0.02	12.6	4.8	7.8	8.9 (.67)	6.8 (.5)	5.5 (.4)	4.6 (.33)	4.0 (.29)	3.5 (.25)	3.2 (.22)	3.0 (.20)	2.6 (.18)
ASR 23DH	0.90±0.02	12.3	6.7	5.8	8.6 (.67)	6.6 (.5)	5.3 (.4)	4.5 (.33)	3.8 (.29)	3.5 (.25)	3.1 (.22)	2.8 (.20)	2.7 (.18)
ASR 19DH	0.70±0.01	13.0	8.0	5.2	9.2 (.67)	7.0 (.5)	5.6 (.4)	4.7 (.33)	4.1 (.29)	3.6 (.25)	3.2 (.22)	2.9 (.20)	2.8 (.18)
MIX 9 ⁱ⁾	1.25±0.02	11.8	5.4	6.5	8.3 (.67)	6.3 (.5)	5.4 (.4)	4.3 (.33)	3.6 (.29)	3.2 (.25)	3.0 (.22)	2.7 (.20)	2.2 (.18)
MIX 10 ^{j)}	0.83±0.02	12.3	7.0	5.5	8.6 (.67)	6.6 (.5)	5.4 (.4)	4.5 (.33)	4.0 (.29)	3.5 (.25)	3.0 (.22)	3.1 (.20)	2.6 (.18)

¹⁾conducibilità elettrica in μScm^{-1} . ²⁾Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. ³⁾ Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione. ^{a)} Mix 1, ottenuto dal mescolamento: ASR 11CH, ASR 17 CH, ASR 30 CH; ^{b)} Mix 2, ottenuto dal mescolamento: ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; ^{c)} Mix 3, ottenuto dal mescolamento: ASR 14CH, ASR 3CH; ^{d)} Mix 4, ottenuto dal mescolamento: ASR 20CH, ASR 16CH; ^{e)} Mix 5, ottenuto dal mescolamento: W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30 CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; ^{f)} Mix 6, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 3CH, ASR 30 CH; ^{g)} Mix 7, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 6 CH, W 6 CH, ASR 24CH, ASR 12CH; ^{h)} Mix 8, ottenuto dal mescolamento: AM 6CH, AM 10CH; ⁱ⁾ Mix 9, ottenuto dal mescolamento: ASR 12CH, ASR 9CH; ^{j)} Mix 10, ottenuto dal mescolamento: ASR 9 DH, ASR 19 DH.

Tabella 16 conducibilità eccesso (χ^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r) misurate a differenti tempi (t). I campioni sono gli stessi della tabella 1, a 25°C

Mix1^(a)											
$t^{(1)}$	$\chi_{(r)}^E^{(2)}$										
0	8.5(1)	3.6(.5)	2.3(.3)	2.2(.24)	1.5(.19)						
76	71.9(1)	69.0(.5)	28.1(.3)	15.7(.24)	8.3(.19)						
Mix2^(b)											
0	8.4(1)	5.3(.5)	3.4(.3)	3.1(.24)	2.8(.19)	2.3(.12)					
49	9.7(1)	14.0(.5)	14.6(.3)	9.6(.24)	7.3(.19)	2.8(.12)					
96	7.9(1)	9.3(.5)	9.7(.3)	6.8(.24)	4.4(.19)	2.6(.12)					
Mix3^(c)											
0	4.7(1)	2.8(.5)	2.1(.3)	1.7(.24)	1.1(.19)	1.2(.12)					
45	3.4(1)	3.4(.5)	2.6(.3)	2.3(.24)	2.8(.19)	0.5(.12)					
75	3.8(1)	7.5(.5)	6.0(.3)	2.8(.24)	2.6(.19)	0.5(.12)					
94	12.4(1)	14.1(.5)	10.78(.3)	4.0(.24)	3.7(.19)	2.5(.12)					
Mix5^(d)											
0	10.6(1)	6.2(.5)	3.9(.3)	2.2(.24)	2.2(.19)	1.0(.08)					
50	6.5(1)	10.2(.5)	9.1(.3)	3.2(.24)	3.3(.19)	2.0(.08)					
75	3.0(1)	11.3(.5)	13.0(.3)	12.8(.24)	4.8(.19)	3.0(.08)					
Mix6^(e)											
0	4.1(1)	2.1(.5)	1.9(.3)	1.8(.24)	2.2(.19)	1.1(.11)					
45	4.3(1)	2.4(.5)	1.9(.3)	0.9(.24)	1.9(.19)	1.3(.11)					
68	4.2(1)	4.2(.5)	2.8(.3)	2.8(.24)	3.0(.19)	2.0(.11)					
Mix7^(f)											
0	10.4(1)	5.5(.5)	4.6(.3)	4.2(.25)	3.7(.2)	3.1(.17)	2.8(.14)	2.5(.1)	1.6(.08)		
15	29.5(1)	15.5(.5)	11.5(.3)	8.4(.25)	7.9(.2)	5.8(.17)	4.0(.14)	3.1(.1)	2.7(.08)		
40	27.8(1)	15.3(.5)	10.8(.3)	6.3(.25)	7.6(.2)	6.8(.17)	3.8(.14)	4.1(.1)	3.4(.08)		
60	32.8(1)	20.7(.5)	15.0(.3)	7.2(.25)	8.6(.2)	9.0(.17)	7.4(.14)	4.8(.1)	3.4(.08)		
2,4D9CH											
0	7.2(1)	3.1(.4)	1.8(.3)	1.0(.24)	1.2(.19)	0.5(.12)					
49	7.1(1)	4.8(.4)	6.8(.3)	6.9(.24)	1.8(.19)	0.8(.12)					
69	7.7(1)	8.3(.4)	7.3(.3)	9.1(.24)	2.2(.19)	0.9(.12)					
W30CH											
0	4.4(1)	2.5(.5)	1.9(.3)	1.2(.24)	1.2(.19)	0.9(.12)					
57	3.4(1)	5.4(.5)	4.0(.3)	3.2(.24)	2.1(.19)	1.0(.12)					
77	4.4(1)	6.2(.5)	4.7(.3)	4.1(.24)	3.2(.19)	1.8(.12)					

¹⁾ tempo è in giorni²⁾ Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione. ^{a)} Mix 1, ottenuto dal mescolamento: ASR 11CH, ASR 17 CH, ASR 30 CH; ^{b)} Mix 2, ottenuto dal mescolamento: ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; ^{c)} Mix 3, ottenuto dal mescolamento: ASR 14CH, ASR 3CH; ^{d)} Mix 4, ottenuto dal mescolamento: ASR 20CH, ASR 16CH; ^{e)} Mix 5, ottenuto dal mescolamento: W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30 CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; ^{f)} Mix 6, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 3CH, ASR 30 CH; ^{g)} Mix 7, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 6 CH, W 6 CH, ASR 24CH, ASR 12CH; ^{h)} Mix 8, ottenuto dal mescolamento: AM 6CH, AM 10CH; ⁱ⁾ Mix 9, ottenuto dal mescolamento: ASR 12CH, ASR 9CH; ^{j)} Mix 10, ottenuto dal mescolamento: ASR 9 DH, ASR 19 DH.

Tabella 17 Conducibilità elettrica (χ) e conducibilità eccesso iniziale(χ_i^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r) preparate in tempi diversi rispettivamente a t= 0 giorni e misurate dopo 66 giorni e a t'= 66 giorni, a 25°C

Sistema					$\chi_i^{1)}$								
H ₂ O					1.2±0.2 ²⁾								
Sistema	b	χ_i	$m_{Na^+}^t$ (10 ⁵)	$\chi_i^{E(3)}$	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)
Sistema <i>t=0 g⁴</i>													
ASR 9 DH	0.78±0.02	10.1	5.9	4.3	7.1 (.67)	5.7 (.5)	4.4 (.4)	3.7 (.33)	3.5 (.29)	3.0 (.25)	2.6 (.22)	2.2(.20)	1.8(.18)
ASR14DH	1.69±0.02	12.6	4.8	7.8	8.9 (.67)	6.8 (.5)	5.5 (.4)	4.6 (.33)	4.0 (.29)	3.5 (.25)	3.2 (.22)	3.0(.20)	2.6(.18)
ASR23DH	0.90±0.02	12.3	6.7	5.8	8.6 (.67)	6.6 (.5)	5.3 (.4)	4.5 (.33)	3.8 (.29)	3.5 (.25)	3.1 (.22)	2.8(.20)	2.7(.18)
ASR19DH	0.70±0.01	13.0	8.0	5.2	9.2 (.67)	7.0 (.5)	5.6 (.4)	4.7 (.33)	4.1 (.29)	3.6 (.25)	3.2 (.22)	2.9(.20)	2.8(.18)
Sistema <i>t=66 g⁴</i>													
ASR 9 DH		19.4	10.6	9.2	12.7(.67)	9.8(.5)	7.5(.4)	6.6(.33)	6.0 (.29)	5.2(.25)	4.7 (.22)	4.2(.20)	3.8(.18)
ASR14DH		23.5	7.7	16.0	15.7(.67)	11.7(.5)	9.9 (.4)	9.2 (.33)	7.6 (.29)	6.4 (.25)	6.2 (.22)	5.4(.20)	4.8(.18)
ASR23DH		28.0	8.9	19.4	19.4(.67)	14.5(.5)	11.8 (.4)	10.5(.33)	8.2(.29)	8.6 (.25)	6.7(.22)	6.1 (.20)	5.7 (.18)
ASR19DH		25.2	9.8	15.8	17.0(.67)	12.6 (.5)	10.2 (.4)	9.0(.33)	7.3(.29)	6.6(.25)	6.7 (.22)	6.0 (.20)	5.5(.18)
Sistema <i>t'=66 g⁴</i>	b	χ_i	$m_{Na^+}^t$ (10 ⁵)	$\chi_i^{E(3)}$	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)
ASR 9 DH	0.90±0.03	19.4	10.6	9.2	9.9 (.5)	7.2 (.33)	5.7 (.25)	4.4 (.20)					
ASR14DH	2.11±0.05	23.5	7.7	16.0	11.7(.5)	8.4(.33)	6.6(.25)	5.5(.20)	3.9 (.12)				
ASR23DH	2.24±0.08	28.0	8.9	19.4	14.4(.5)	10.4(.33)	8.5(.25)						
ASR19DH	1.66±0.10	25.2	9.8	15.8	11.8(.5)	10.2(.33)	7.8(.25)	6.1(.20)	4.8(.12)				
Sistema <i>t'=136 g⁴</i>	b	χ_i	$m_{Na^+}^t$ (10 ⁵)	$\chi_i^{E(3)}$	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)
ASR 9 DH		21.2	10.2	11.0	10.1 (.5)	7.7 (.33)	7.3 (.25)	4.4 (.20)					
ASR14DH		24.7	10.5	14.6	14.5(.5)	9.3(.33)	7.1(.25)	10.5(.20)	4.1 (.12)				
ASR23DH		28.1	9.0	19.6	14.0(.5)	14.3(.33)	8.0(.25)						
ASR19DH		26	10.2	9.8	12.5(.5)	11.2(.33)	10.8(.25)	7.4(.20)	5.0(.12)				

¹⁾conducibilità elettrica in μScm^{-1} . ²⁾Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. ³⁾ Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione. ⁴⁾ Il tempo è misurato in giorni.

Tabella18 Conducibilità elettrica eccesso(χ^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r) preparate in tempi diversi rispettivamente a t= 0 giorni e misurate dopo 66 giorni e a t'= 66 giorni, a 25°C

Sistema	χ^E (r)								
Sistema <i>t=0 g</i>									
ASR 9 DH	3.1 (.67)	2.7(.5)	1.9 (.4)	1.6 (.33)	1.6(.29)	1.3(.25)	1.1 (.22)	0.8(.20)	0.6(.18)
ASR14DH	5.6 (.67)	4.2 (.5)	3.4 (.4)	2.8 (.33)	2.4 (.29)	2.1 (.25)	1.9(.22)	1.8(.20)	1.5(.18)
ASR23DH	4.1 (.67)	3.2 (.5)	2.5 (.4)	2.1(.33)	1.7 (.29)	1.6 (.25)	1.4(.22)	1.3(.20)	1.3(.18)
ASR19DH	3.9 (.67)	3.0 (.5)	2.3 (.4)	1.9(.33)	16.0 (.29)	1.4 (.25)	1.3 (.22)	1.1(.20)	1.2(.18)
Sistema <i>t=66 g</i>									
ASR 9 DH	8.7(.67)	6.7(.5)	5.0(.4)	4.5(.33)	4.1(.29)	3.5(.25)	3.2 (.22)	2.8(.20)	2.5(.18)
ASR14DH	12.4(.67)	9.2(.5)	7.8(.4)	6.4(.33)	6.0(.29)	5.0(.25)	4.9(.22)	4.2(.20)	3.7(.18)
ASR23DH	14.7(.67)	10.9(.5)	8.9 (.4)	8.0(.33)	6.0(.29)	6.7(.25)	5.0(.22)	4.5 (.20)	4.2 (.18)
ASR19DH	11.0(.67)	8.0(.5)	6.5(.4)	5.9(.33)	4.5(.29)	4.2(.25)	4.5(.22)	4.0 (.20)	3.7(.18)
Sistema <i>t'=66 g</i>									
ASR 9 DH	4.7 (.5)	3.6 (.33)	2.9(.25)	2.1 (.20)					
ASR14DH	7.8(.5)	5.7(.33)	4.5(.25)	3.8(.20)	2.7 (.12)				
ASR23DH	9.9(.5)	7.4(.33)	6.1(.25)						
ASR19DH	6.9(.5)	6.9(.33)	5.2(.25)	4.0(.20)	3.4(.12)				
Sistema <i>t'=136 g</i>									
ASR 9 DH	6.0 (.5)	4.9 (.33)	5.4(.25)	2.7 (.20)					
ASR14DH	9.1(.5)	6.7(.33)	4.5(.25)	6.7(.20)	2.4(.12)				
ASR23DH	9.0(.5)	10.2(.33)	5.8(.25)						
ASR19DH	8.0(.5)	7.5(.33)	7.9(.25)	4.9(.20)	3.3(.12)				

¹⁾conducibilità elettrica in μScm^{-1} . ²⁾Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. ³⁾ Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione. ⁴⁾ Il tempo è misurato in giorni

Tabella 19 conducibilità eccesso (χ^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice aggiunta di solvente a concentrazione nota, a differenti rapporti volumetrici, (v), misurate a differenti tempi (t), a 25°C

$t^{(1)}$	$\chi_{(v)}^E (2)$	$m_{Na}^{+(3)} \cdot 10^{-5}$				
ASR 9 CH						
0	5.5(1)	4.0 (.5)	2.5 (.33)	2.1(.25)	1.8(.18)	7.5(.1)
27		3.1(.5)	2.2 (.33)	1.8(.25)	1.5(.18)	7,7(.5)
49		4.8(.5)	2.9 (.33)	2.6 (.25)	1.8(.18)	7,7(.33)
100		3.6(.5)	2.5(.33)	1.8 (.25)	0.8(.18)	7,7(.25)
706		3.1(.5)	1.5(.33)	1.7(.25)	1.6(.18)	7,8(.18)
922		4.6(.5)	2.0(.33)	1.1(.25)	1.5(.18)	
1003		2.5 (.5)	1.8(.33)	1.5(.25)		
ASR 19 CH						
0	8.5 (1)	6.0 (.5)	4.1 (.33)	4.0 (.25)	2.1(.18)	7.2(.1)
23		8.7 (.5)	4.6 (.33)	7.3 (.25)	2.8(.18)	7,2(.5)
31		14.5(.5)	9.3 (.33)	9.4(.25)	6.3(.18)	7,2(.33)
49		16.4 (.5)	9.7(.33)	9.7(.25)	5.3(.18)	7,2(.25)
99		18.0(.5)	9.8(.33)	9.8(.25)	4.6(.18)	7,2(.18)
166		18.3(.5)	11.3(.33)	10.8(.25)	6.0(.18)	
706		18.8(.5)	12.0(.33)	11.1(.25)	7.1(.18)	
885		13.3(.5)	9.4(.33)	9.2(.25)	5.0(.18)	
966		9,1(.5)	7.0(.3)	6.7(.25)	4.5(.10)	
ASR 14 CH						
0	16.8(1)	7.4(.5)	4.7(.3)	3.7(.25)		5.0(.1)
21		7.4(.5)	5.2(.3)	3.8(.25)		6,4(.5)
49		8.3(.5)	5.2(.3)	3.7(.25)		6,8(.33)
100		15.9(.5)	4.7(.3)	4.9(.25)		7,2(.25)
706		14.4(.5)	3.6(.3)	2.4(.25)		
922		12.8(.5)	4.0(.3)	3.9(.25)		
1003		5.8(.5)	2.2(.3)	2.3(.25)		
W 6 CH						
0	9.0(1)	5.0(.5)	3.8(.3)	3.2(.25)	2.5(.10)	5.8(.1)
21		5.0(.5)	3.7(.3)	3.0(.25)	1.8(.10)	6,8(.5)
49		3.2(.5)	4.5(.3)	2.2(.25)	2.2(.10)	7,1(.33)
100		3.4(.5)	3.1(.3)	2.0(.25)	2.3(.10)	7,2(.25)
706		8.5(.5)	7.7(.3)	4.5(.25)	4.0(.10)	7,5(.10)
922		11.1(.5)	9.6(.3)	7.5(.25)	5.6(.10)	
1003		8.5(.5)	5.4(.3)	6.9(.25)	5.5(.10)	
2.4 D 30 CH						
0	9.1(1)	4.5(.5)	2.0(.34)			7.5(.1)
23		5.3(.5)	3.8(.34)			8,9(.5)
31		6.1(.5)	5.6(.34)			9,3(.34)
49		6.0(.5)	5.3(.34)			
100		4.9(.5)	15.6(.34)			
706		4.8(.5)	18.6(.34)			
922		4.5(.5)	18.8(.34)			
1003		0.3(.5)	7.5(.34)			

- 1) tempo è in giorni²) Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione ; $v = V_i/V_f$ è definito come il rapporto tra il volume iniziale del campione fratto quello finale ottenuto dopo l'aggiunta del solvente alla stessa concentrazione di NaHCO_3 . ³⁾ Concentrazione media di NaHCO_3 in mol/L della soluzione finale ottenuta dalla EDS per aggiunta di solvente a concentrazione nota.

Tabella 20 Misure di pH relative a soluzioni a titolo noto di NaHCO₃, a 25°C

Sistema	pH ^a
H ₂ O bid.	5.8±0.2
NaHCO ₃ 1.0·10 ⁻⁵	6.0±0.2
NaHCO ₃ 1.5·10 ⁻⁵	6.2±0.2
NaHCO ₃ 2.0·10 ⁻⁵	6.3±0.2
NaHCO ₃ 2.5·10 ⁻⁵	6.4±0.2
NaHCO ₃ 3.0·10 ⁻⁵	6.4±0.2
NaHCO ₃ 3.5·10 ⁻⁵	6.5±0.2
NaHCO ₃ 4.0·10 ⁻⁵	6.5±0.2
NaHCO ₃ 4.5·10 ⁻⁵	6.6±0.2
NaHCO ₃ 5.0·10 ⁻⁵	6.7±0.2
NaHCO ₃ 6.0·10 ⁻⁵	6.7±0.2
NaHCO ₃ 7.0·10 ⁻⁵	6.7±0.2
NaHCO ₃ 8.0·10 ⁻⁵	6.8±0.2
NaHCO ₃ 1.0·10 ⁻⁴	6.9±0.2
NaHCO ₃ 2.5·10 ⁻⁴	7.5±0.2
NaHCO ₃ 5.0·10 ⁻⁴	7.7±0.2
NaHCO ₃ 7.5·10 ⁻⁴	7.9±0.2
NaHCO ₃ 1.0·10 ⁻³	8.1±0.2

^a) Media e deviazione standard calcolate utilizzando 60 misure sperimentali ai H₂O bidistillata

Tabella 21 pH eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ entrambe 5.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6,7 ± 0,2; metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema ¹	pH ^{E,a}	pH ^{E,a}	pH ^{E,a}	pH ^{E,a}
	21^b	177^b	254^b	382^b
ASR 5CH	-0,1	-0,6	-0,12	-0,5
ASR 6CH	0,3	0,1	0,5	0,1
ASR 7CH	0,5	0	0,4	-0,1
ASR 8CH	0,3	0	0,9	-0,1
ASR 9CH	0,3	0,1	0,2	-0,1
ASR 10CH	0,3	0,2	0,8	0,3
ASR 11CH	0,4	0,4	0,8	0,4
ASR 12CH	0,4	0,4	0,6	0,3
ASR 13CH	0,4	0	0,8	0,1
ASR 14CH	0,4	0,2	0,5	0,1
ASR 15CH	0,2	0,3	0,8	0,2
ASR 16CH	0,2	0,3	0,3	0,2
ASR 17CH	0,2	0,3	0,7	0,2
ASR 18CH	0,2	0,4	0,4	0,2
ASR 19CH	0,1	0,4	1,3	0,3
ASR 20CH	0,2	0,5	0,7	0,2
ASR 21CH	0,4	0,3	0,7	0,3
ASR 22CH	0,3	0,3	0,3	0,2
ASR 23CH	0,3	0,3	0,8	0,2
ASR 24CH	0,3	0,3	0,1	0
ASR 25CH	0,2	0,3	0,6	0,2
ASR 26CH	0,3	0,4	0,6	0,3
ASR 27CH	0,3	0,4	0,1	0,1
ASR 28CH	0,3	0,2	0,4	0
ASR 29CH	0,4	0,1	0,9	0
ASR 30CH	0,4	0,4	0,7	0,3

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c

Età del sistema (giorni)

Tabella 22 pH eccesso diEDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ e H₄SiO₄ entrambe 5.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6,7 ± 0,2; metodo di dinamizzazione: succussione.

Sistema	pH ^{E,a,b}		pH ^{E,a,b}
	<i>Età</i>		
	175 ^c	254 ^c	
ASR 5CH	0	0	-0,2
ASR 6CH	-0,1	0,2	0
ASR 7CH	0,1	0,2	0
ASR 8CH	0,5	0,2	-0,2
ASR 9CH	0,2	0,3	-0,1
ASR 10CH	0,1	0,2	0,1
ASR 11CH	0,2	0,3	0,1
ASR 12CH	0,2	0,2	0
ASR 13CH	0,2	0,3	0,1
ASR 14CH	0,2	0,2	0,1
ASR 15CH	0,3	0,1	-0,1
ASR 16CH	0,5	0,3	0,2
ASR 17CH	0,2	0,2	0,1
ASR 18CH	0,2	0,5	0
ASR 19CH	0,4	0,5	0,3
ASR 20CH	0,1	0,2	0
ASR 21CH	0,3	0,2	0,1
ASR 22CH	0,1	0,4	0,1
ASR 23CH	0,2	0,2	0,3
ASR 24CH	0,3	0	0
ASR 25CH	0,3	0	0,1
ASR 26CH	0,3	0,1	0,2
ASR 27CH	0,2	0,4	0,2
ASR 28CH	0,1	0	0,1
ASR 29CH	-0,5	0,3	0,2
ASR 30CH	0,2	0,1	0,5

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 23 pH eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	pH ^{E,a,b}	
	Età	
	118 ^c	338 ^c
ASR 6CH	0,4	0,8
ASR 9CH	0,3	0,3
ASR 9CH	0,5	0,2
ASR 12CH	0,3	0,1
ASR 12CH	0,4	0,1
ASR 12CH	0,5	0,1
ASR 30CH	0,4	0,4
ASR 30CH	0,3	0,2
ASR 30CH	0,3	0,3
ASR 30CH	0,4	0,1

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 24 pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	pH ^{E,a,b}	
	Età	
	96 ^c	296 ^c
W 3CH	0	0
W 6CH	0,4	0,2
W 9CH	0,5	0,1
W 9CH	0,2	0,3
W 12CH	0,2	0,2
W 12CH	0,2	0,2
W 12CH	0,4	0,2
W 12CH	0,2	0
W 30CH	0,1	0,3
W 30CH	0,2	0,3
W 30CH	0,2	0,3
W 30CH	0,7	0,5
W 30CH	0,1	0
W 30CH	0,3	0,3
W 30CH	0,4	0,4
W 30CH	0,3	0,3
W 30CH	0,7	
W 30CH	0,4	
W 30CH	0,4	
W 30CH	0,4	
W 30CH	0,3	

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 25 pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 7.5 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6,7 ± 0,2; metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	pH ^{E,a,b}	
	Età	
	86 ^c	315 ^c
W 3CH	0,1	0
W 6CH	0,2	-0,1
W 9CH	0,2	0
W 9CH	0,1	0,1
W 12CH	0,2	0,1
W 12CH	0,2	0,1
W 12CH	0,2	0
W 12CH	0,2	-0,2
W 30CH	0,2	-0,1
W 30CH	0,2	0
W 30CH	0,2	0
W 30CH	0,2	0
W 30CH	0,2	0,1
W 30CH	0,3	-0,2
W 30CH	0,2	-0,2
W 30CH	0,2	0,3
W 30CH	0,1	0
W 30CH	0,4	-0,1
W 30CH	0,4	0,1
W 30CH	0,3	-0,1
W 30CH	0,3	0,1
W 30CH	0,3	
W 30CH	0,4	0,5
W 30CH	0,3	0,1
W 30CH	0,2	-0,1

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 26 pH eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6.9 ± 0.2.;

Sistema	pH ^{E,a,b}	
	Età	
	91 ^c	323 ^c
2.4 D 3CH	0,1	0,1
2.4 D 6CH	0,1	-0,1
2.4 D 9CH	0,1	0
2.4 D 12CH	0,1	-0,1
2.4 D 30CH	0,1	0,2
2.4 D 30CH	0,1	0
2.4 D 30CH	0	0,3
2.4 D 30CH	0,1	-0,1
2.4 D 30CH	0,1	0
2.4 D 30CH	0,1	-0,1
2.4 D 30CH	0	0,1
2.4 D 30CH	0,1	0
2.4 D 30CH	0,1	0,1

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 27 pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6.9± 0.2.; metodo di dinamizzazione: succussione

Sistema	pH ^{E,a,b}
	<i>Età</i>
	91^c
W 6CH	0
W 9CH	0,1
W 9CH	0,1
W 9CH	0,1
W 12CH	0,3
W 12CH	0,1
W 12CH	0,1
W 30CH	-0,1
W 30CH	-0,1
W 30CH	-0,1
W 30CH	0,1
W 30CH	0,1
W 30CH	0,2
W 30CH	0,1
W 30CH	0
W 30CH	0
W 30CH	0,1
W 30CH	0,1

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 28 pH eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6.9± 0.2metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	pH ^{E,a,b}	
	<i>Età</i>	
	91^c	309^c
2.4 D 3CH	0	0,4
2.4 D 6CH	0,2	0,1
2.4 D 9CH	0,2	0,1
2.4 D 12CH	0,1	
2.4 D 30CH	0,3	
2.4 D 30CH	0,1	0
2.4 D 30CH	0,3	0,3
2.4 D 30CH	0,1	0,2
2.4 D 30CH	0,2	0,4
2.4 D 30CH	0,4	0,3
2.4 D 30CH	0,2	0,3
2.4 D 30CH	0,1	0,4
2.4 D 30CH	0,1	
2.4 D 30CH	0,2	0

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento
 $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 29 pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO₃ 10.0 × 10⁻⁵ M (mol L⁻¹). pH del solvente: 6.9± 0.2; metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	pH ^{E,a,b}		pH ^{E,a,b}	
	Età			
	92 ^c	144 ^c	286 ^c	
W 3CH	0	0,1	0,1	
W 6CH	0	0,2	0	
W 9CH	-0,1	0,2	0,1	
W 12CH	0	0,1	0,1	
W 30CH	-0,1	0	-0,3	
W 30CH	0,2	0,2	0,3	
W 30CH	0,1	0,4		
W 30CH	0,3	0,3		
W 30CH	0,1	0,3		
W 30CH	0,2			
W 30CH	0,1	0,9		
W 30CH	-0,1	0,5		
W 30CH	0,2	0,3	0,4	
W 30CH	0,2	0,2		

^a pH eccesso ^b media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento $pH_{H_2O} = 5,8 \pm 0,2$ ^c Età del sistema (giorni)

Tabella 30 Variazioni di f.e.m., a diverse concentrazioni di NaCl, al variare del rapporto volumetrico R., a 25°C

Sistema	Età ¹⁾	m _{NaHCO₃} ²⁾	m _{NaCl} ^{a)}	R ^{b)}	Δ(f.e.m) ^{c),d)}
Mix ^{e)}	300		1,3972	0,49	0,9±0,2
			1,6370	0,47	1,2±0,2
			1,4740	0,52	0,2±0,2
			1,5690	0,46	1,7±0,2
			1,4417	0,59	0,1±0,2
2.4D 30CH	350	8.6x10 ⁻⁵	1,5599	0,35	0,2±0,2
			1,5600	0,57	0,1±0,2
			1,0606	0,53	0,6±0,2
W 12 CH	400	11.0x10 ⁻⁵	1,0604	0,6	0,5±0,2
			1,0108	0,4	1,7±0,2

¹⁾ età del campione espressa in giorno, ^{2)a)} concentrazione di NaCl della soluzione test in mol kg⁻¹, ^{b)} rapporto tra il volume di EDS aggiunto e il volume di acqua in cella alla stessa concentrazione, ^{c)} differenza di f.e.m. in mV rilevata dopo l'aggiunta di EDS, ^{d)}

Tabella 31 Misure di calore di mescolamento con NaOH 0.01 m preparato con solvente NaCl 1m e 0.5 m, di soluzioni di NaCl a 1 m e 0.5 m preparate con solvente EDS, a 25°C

SISTEMA	ETA ^{a)}	χ ^{b)}	-Q _{MIX} ^{c)}	-Q _{MIX} ^{d)}
NaCl ^{e)}		1.2±0.2	1.00±0.04	0.83±0.05
W 3 CH	843	23,5	6,16	5,37
W 9 CH	843	23,6	4,58	4,6
W 12 CH	843	25,4	4,87	
W 30 CH	843	27,7	4,53	
W 30 CH	884	28,5	5,42	
W 30CH	884	13,8		3,12
W 30 CH	884	22,5		5,98
W 3 CH	884	5,5	1,16	1,35
W 12 CH	884	4,6	0,68	0,86
W 9 CH	884	6,3	1,41	1,53
W 6 CH	884	3,6	1,00	1,13
W 30 CH	884	24,4		5,98
W 3 CH	884	5,5	1,16	1,35
W 12 CH	884	4,6	0,68	0,86
W 3 CH	824	16,8	3,32	
W 6 CH	824	15,9	2,86	
W 9 CH	824	18,6	2,97	
W 30 CH	824	13,0	2,42	
W 30 CH	824	17,3	2,62	
W 30 CH	824	12,9	2,80	
W 30 CH	824	12,3	2,26	
MIX	813	11,9	2,96	
W 12 CH	813	13,7	2,13	
W 9 CH	813	11,9	1,88	
W 12 CH	813	47,6	2,03	
ASR 30CH	813	56,8	2,68	
ASR 12 CH	813	10,0	2,97	
W 5 CH	810	13,6	3,43	
W 7 CH	810	13,3	3,23	
W 30 CH	810	15,0	3,35	
ASR 6 CH	810	14,2	3,26	3,59
ASR 12 CH	810	15,4	3,48	4,24
W 12 CH	810	17,1	3,64	4,21
2.4 D 9 CH	810	10,8	2,36	2,61
2.4 D 30 CH	810	14,2	3,41	4,1
W 5 CK	810	6,6	1,27	1,07
W 12 CK	810	6,7	1,81	
W 12 CK	810	8,0	1,56	
W 12 CK	810	7,5	1,40	1,06
W 30 CK	810	8,1	1,75	1,64
W 12 VH	810	7,5	1,06	
W 12 CH	793	21,1	3,64	3,73
W 30 CH	793	19,3	3,18	3,05
W 30 CH	793	22,4	4,08	3,47
W 12 CH	793	21,2	3,27	3,74
MIX	793	23,3	4,86	4,14

^{a)} Età dei campioni misurata in giorni. I campioni aventi la stessa età hanno lo stesso solvente. ^{b)}conducibilità elettrica specifica in $\mu\text{S cm}^{-1}$. Media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata. ^{c)}Calore di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di NaCl 1 m (mol kg^{-1}) preparate con diverse EDS come solvente . Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di soluzioni di NaCl 1 m preparate con acqua bidistillata. ^{d)} Calore di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di NaCl 0.5 m (mol kg^{-1}) preparate con diverse EDS come solvente . Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di soluzioni di NaCl 0.5 m preparate con acqua bidistillata

Tabella 32 Misure di calore di mescolamento eccesso di soluzioni di NaCl 1m e 0.5 m preparate con solvente EDS, soluzioni di NaOH 0.01m preparate con solvente costituito da una soluzione acquosa 1m e 0.5 m di NaCl e misure di calore di mescolamento eccesso di EDS con soluzioni 0.01 m di NaOH.

Sistema^{a)}	$m_{Na^+} \times 10^{-5}$ ^{f)}	$-Q_{MIX}^{b)}$	$-Q_{MIX}^{b)}$	$-Q_{MIX}^{c)}$
NaCl	mol L⁻¹	1.00±0.04	0.83±0.05	1.05±0.05
		$-Q_{MIX}^{E d)}$ (1m)	$-Q_{MIX}^{E d)}$ (0.5m)	$-Q_{MIX}^{E e)}$ (tq)
W 30 CH			0.88	0.93
W 12 CH	24.0	0,62		0,40
W 30 CH	22.8	-0,11		-0,09
W 30 CH	22.5	0,84		0,74
W 3 CH	3.9	0,37	0,55	0,51
W 12 CH	3.4	-0,01	0,17	0,09
W 9 CH	4.5	0,49	0,62	0,54
W 3 CH	3.9	0,37	0,55	0,52
W 12 CH	3.4	-0,01	0,17	0,09
W 3 CH	14.5	0,37	0,59	0,49
W 6 CH	14.2	-0,03		0,45
W 30 CH	12.3	-0,08		0,32
W 30 CH	15.4	-0,25		-0,10
W 30 CH	12.4	0,28	0,83	0,74
W 30 CH	12.2	-0,22		0,15
MIX	5.4	1,86		2,56
W 9 CH	8.5	0,15	0,75	0,65
W 5 CH	11.5	1,09	1,18	1,07
W 7 CH	11.7	0,85		1,14
W 30 CH	12.5	0,81		1,28
W 12 CH	12.6	1,08	1,65	1,16
W 5 CK	6.0	0,59		0,15
W 12 CK	6.0	0,34		0,26
W 12 CK	6.1	0,16	-0,18	-0,05
W 12 CK	6.0	0,53	0,42	0,37
W 30 CK	6.0	-0,16		0,21
W 12 CH	15.0	0,59	0,68	0,30
W 30 CH	14.0	0,33	0,20	0,01
solv	1.0	0,86	0,42	0,68
W 12 CH	15.0	0,22	0,69	0,51
MIX	16.0	1.03	0.88	0.98

^{a)}EDS come solvente per la preparazione delle soluzioni di NaCl 1m e 0.5 m e utilizzate nel mescolamento con NaOH 0.01 m preparato con solvente soluzione acquosa di NaCl 1 m e 0.5 m e tal quali nel mescolamento con NaOH 0.01 m (mol kg⁻¹); ^{b)} calore di diluizione (J kg⁻¹) di NaOH 0.01 m preparata con solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl con una soluzione di NaCl 1m e 0.5 m. Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di diluizione con soluzioni acquose di NaCl 1m e 0.5 m; ^{c)} calore di diluizione (J kg⁻¹) di una soluzione acquosa di NaOH 0.01 m.. Media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di diluizione con acqua bidistillata. ^{d)} Calore di mescolamento eccesso (J kg⁻¹) di soluzioni di NaCl 1 m e 0.5 m preparate utilizzando come solvente EDS e soluzioni di NaOH 0.01 m preparate utilizzate come solvente soluzioni acquose di NaCl 1m e 0.5 m; ^{e)} Calore di mescolamento eccesso (J kg⁻¹) di EDS con soluzioni acquose di NaOH 0.01m. ^{f)} L'errore stimato per la determinazione di m_{Na^+} e pari 1.0×10^{-6} mol L⁻¹

Tabella 33 Misure di calori di mescolamento di soluzioni di NaCl risp 1m 0.5m preparate con solvente EDS con NaOH 0.01 m preparata con solvente soluzione acquosa di NaCl risp 1m e 0.5 m e misure di calori di mescolamento di EDS tal quali con soluzioni di NaOH 0.01 m preparato con solvente acqua bidistillata.

Sistema	$-Q_{\text{MIX}} \text{ Tq}$	$-Q_{\text{MIX}} \text{ 1m}$	$-Q_{\text{MIX}} \text{ 0.5m}$	$ \Delta(-Q_{\text{MIX}}) \text{ 1m}^{\text{d)}$	$ \Delta(-Q_{\text{MIX}}) \text{ 0.5m}^{\text{e)}$
H₂O	1.05±0.05^{a)}				
NaCl 1m		1.00±0.04^{b)}			
NaCl 0.5m			0.83±0.05^{c)}		
W 3 CH	1,30	1,16	1,35	0,14	0,05
W 12 CH	0,78	0,68	0,86	0,1	0,08
W 9 CH	1,46	1,41	1,53	0,05	0,07
W 3 CH	1,31	1,16	1,35	0,15	0,04
W 12 CH	0,78	0,68	0,86	0,1	0,08
W 3 CH	3,44	3,32	3,54	0,12	0,1
W 30 CH	3,26	2,80	3,35	0,46	0,09
W 9 CH	2,38	1,88	2,48	0,5	0,1
W 5 CH	3,41	3,43	3,52	0,02	0,11
W 12 CH	3,72	3,64	4,21	0,08	0,49
W 30 CH	1,27	1,27	1,07	0	0,2
W 12 CK	1,19	1,4	1,06	0,21	0,13
W 12 CK	1,59	1,75	1,64	0,16	0,05
W 12 CH	3,35	3,64	3,73	0,29	0,38
W 30 CH	2,86	3,18	3,05	0,32	0,19
Solv	0,68	0,86	0,42	0,18	0,26
W 12 CH	4,41	3,27	3,74	1,14	0,67
MIX	4,24	4,86	4,14	0,62	0,1

^{a)} calore di diluizione (J kg^{-1}) di una soluzione acquosa di NaOH 0.01 m. Media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di diluizione con acqua bidistillata. ^{b)} ^{c)} calore di diluizione (J kg^{-1}) di di NaOH 0.01 m preparata con solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl, con una soluzione di NaCl 1m e 0.5 m. Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di diluizione con soluzioni acquose di NaCl 1m e 0.5 m. ^{d)} differenza tra il calore di mescolamento di soluzioni di NaCl 1m in solvente EDS con NaOH 0.01 m preparato con solvente soluzione acquosa di NaCl 1m e il calore di mescolamento di EDS tal quali con NaOH 0.01 m, in valore assoluto (J kg^{-1}). ^{e)} differenza tra il calore di mescolamento di soluzioni di NaCl 0.5m in solvente EDS con NaOH 0.01 m preparato con solvente soluzione acquosa di NaCl 0.5m e il calore di mescolamento di EDS tal quali con NaOH 0.01 m, in valore assoluto (J kg^{-1}).

Tabella 34 Misure di calori di mescolamento di EDS tal quali con NaOH 0.01 m, di soluzioni di NaCl 0.5 m preparate con solvente EDS con soluzioni di NaOH 0.01 m preparate con solvente NaCl 0.5m e di soluzioni di NaCl 1m preparate con solvente EDS con soluzioni di NaOH 0.01 m preparate con solvente NaCl 1m. Le misure sono state eseguite a età differenti dei campioni.

Sistema	$-Q_{\text{mix}}(\text{Tq})$ (597 gg)	$-Q_{\text{mix}}(\text{Tq})$ (734 gg)	$-Q_{\text{mix}}(1\text{m})$ (597gg)	$-Q_{\text{mix}}(1\text{m})$ (734 gg)	$-Q_{\text{mix}}(0,5\text{m})$ (597gg)	$-Q_{\text{mix}}(0,5\text{m})$ (734 gg)
H₂O	1.05±0.05^{a)}	1.05±0.05				
NaCl			1.00±0.04		0.83±0.05^{b)}	1.00±0.04
W 12 CH	2,76	3,4	3,09	3,73	3,09	3,85
W 30 CH	2,33	3,21	2,68	3,5	2,7	3,73
W 12 CH	2,46	2	2,63	2,34	2,71	2,62
W 6 CH	2,55	3,18	2,76	3,8	2,84	3,96
W 12 CH	3,02	3,4	3,21	3,74	3,4	3,8
W 12 CH	2,76	4,39	3,12	4,7	3,16	5,06
W 3 CH	4,42	4,87	4,7	5,5	5,19	5,67
W 9CH	3,75	3,95	4,34	4,6	5,15	4,86
W 12 CH	4,01	4,16	4,56	4,76	4,73	4,87
W 30CH	4,28	4,46	4,33	4,56	4,36	4,61
W30 CH	4,66	4,32	4,73	5,42	5,12	5,6

^{a)} calore di diluizione (J kg^{-1}) di una soluzione acquosa di NaOH 0.01 m. Media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di diluizione con acqua bidistillata. ^{b),c)} calore di diluizione (J kg^{-1}) di di NaOH 0.01 m preparata con solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl, con una soluzione di NaCl 0.5m e 1 m. Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di diluizione con soluzioni acquose di NaCl 0.5m e 1 m

Tabella 35 Calore di neutralizzazione relativi a soluzioni a titolo noto di NaHCO_3 , a 25°C

Sistema ^a	$-Q_{\text{MIX}}(\text{J kg}^{-1})^{\text{b,c}}$	$-Q_{\text{MIX}}(\text{J kg}^{-1})^{\text{b,d}}$
H₂O bid.	1,05±0,05	0,48±0,01
NaHCO_3 $1.0 \cdot 10^{-5}$	0,15±0,05	0,04±0,01
NaHCO_3 $1.5 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $2.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $2.5 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $3.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $3.5 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $4.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $4.5 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $5.0 \cdot 10^{-5}$	0,85±0,05	0,24±0,01
NaHCO_3 $6.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $7.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $8.0 \cdot 10^{-5}$		
NaHCO_3 $1.0 \cdot 10^{-4}$	2,05±0,05	0,48±0,01
NaHCO_3 $2.5 \cdot 10^{-4}$	5,55±0,05	1,20±0,01
NaHCO_3 $5.0 \cdot 10^{-4}$	10,20±0,05	2,33±0,01
NaHCO_3 $7.5 \cdot 10^{-4}$	15,30±0,05	3,36±0,01
NaHCO_3 $1.0 \cdot 10^{-3}$	20,35±0,05	4,96±0,01

^{a)}Soluzioni in Acqua bidistillata a titolo noto di NaHCO_3 in mol L^{-1} , ^{b)} calore di neutralizzazione con NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}), in J kg^{-1} , ^{d)} calore di neutralizzazione con HCl 0.01 m (mol kg^{-1}), in J kg^{-1} ^{c)}Media e deviazione standard del calore di diluizione di NaOH 0.01 m, calcolati usando 60 misure sperimentali di diluizione di NaOH con acqua bidistillata

Tabella 36 Calore di neutralizzazione relativo a soluzioni a titolo noto di NaHCO_3 in solvente NaCl 1m, a 25°C con NaOH 0.01 m e HCl 0.01 m in solvente NaCl 1m

Sistema ^a	$-\mathbf{Q}_{\text{Mix}} (\text{J kg}^{-1})^{\text{b,c}}$	$-\mathbf{Q}_{\text{Mix}} (\text{J kg}^{-1})^{\text{b,d}}$
NaCl 1m	1.00±0.04	0.47±0.01
NaHCO_3 $3.8 \cdot 10^{-5}$	0.94±0.04	0.19±0.01
NaHCO_3 $8.6 \cdot 10^{-5}$	1.79±0.04	0.40±0.01
NaHCO_3 $1.0 \cdot 10^{-4}$	2.18±0.04	0.48±0.01
NaHCO_3 $1.4 \cdot 10^{-4}$	3.16±0.04	0.67±0.01

^a) Soluzioni in Acqua bidistillata a titolo noto di NaHCO_3 in mol L^{-1} preparato in solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl 1 m, ^b) calore di neutralizzazione con NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}), in J kg^{-1} , ^d) calore di neutralizzazione con HCl 0.01 m (mol kg^{-1}) preparato con solvente costituito da NaCl 1 m, in J kg^{-1} ^c) Media edeviazionestandard del calore di diluizione di NaOH (HCl) 0.01 m preparati in solvente NaCl 1m, calcolati usando 12 misure sperimentali di diluizione di NaOH (HCl) con soluzioni di NaCl 1 m preparato con acqua bidistillata.

Tabella 37 Calori di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di EDS in differenti rapporti di diluizioni con soluzioni di NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}) e HCl 0.01 m (mol kg^{-1})

<i>Sistema</i>	W 30 CH						H₂O
<i>r</i>	1	0,5	0,3	0,24	0,19	0,12	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	1,30	0,69	0,47	0,47	0,23	0,23	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,13	0,06	0,03	0,04	0,01	-0,01	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix1^{a)}				H₂O
<i>r</i>	1	0,5	0,33	0,25	0,2		-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	1,98	0,84	0,56	0,37	0,34		1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,81	0,31	0,17	0,08	0,01		0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			2,4-D 9CH				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,45	0,33	0,25	0,20	0,12	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	0,76	0,47	0,60	0,33	0,33	0,15	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,11	0,06	0,08	0,03	0,03	0,02	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix 2^{b)}				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20	0,13	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	1,46	0,98	0,47	0,36	0,31	0,25	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,15	0,11	0,04	0,04	0,05	0,03	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix 3^{c)}				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20	0,13	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	1,80	0,90	0,63	0,45	0,32	0,26	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,48	0,24	0,13	0,12	0,08	0,06	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix 4^{d)}				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,32	0,24	0,19	0,11	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	2,20	1,22	0,81	0,77	0,59	0,47	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,15	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix 5^{e)}				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,49	0,33	0,25	0,20	0,08	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	3,41	2,31	1,90	1,73	1,43	1,05	1,05±0.05 ¹⁾
-Q_{Mix}^E(HCl)	0,31	0,14	0,08	0,06	0,05	0,01	0.48±0.01 ²⁾
<i>Sistema</i>			Mix 6^{f)}				H₂O
<i>r</i>	1	0,49	0,33	0,25	0,20	0,12	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	1,1	0,54	0,30	0,24	0,23	0,12	1,05±0.05 ¹⁾
<i>Sistema</i>			ASR 9 DH				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20		-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	2,88	1,66	1,37	1,40	0,92		1,05±0.05 ¹⁾
<i>Sistema</i>			ASR 14 DH				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20	0,13	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	6,73	3,24	2,55	2,02	1,93	1,60	1,05±0.05 ¹⁾
<i>Sistema</i>			ASR 23 DH				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25			-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	6,89	3,75	3,12	2,80			1,05±0.05 ¹⁾
<i>Sistema</i>			ASR 19 DH				H₂O
<i>r</i>	1,00	0,50	0,33	0,25	0,20	0,13	-Q_{Mix}
-Q_{Mix}^E(NaOH)	7,11	2,34	2,17	2,33	1,91	1,03	1,05±0.05 ¹⁾

^{a)} Mix 1, ottenuto dal mescolamento: ASR 11CH, ASR 17 CH, ASR 30 CH; ^{b)} Mix 2, ottenuto dal mescolamento: ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; ^{c)} Mix 3, ottenuto dal mescolamento: ASR 14CH, ASR 3CH; ^{d)} Mix 4, ottenuto dal mescolamento: ASR 20CH, ASR 16CH; ^{e)} Mix 5, ottenuto dal mescolamento: W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30 CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; ^{f)} Mix 6, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 3CH, ASR 30 CH;^{1,2)}Media deviazione standard determinate usando su 60 misure sperimentali di diluizione con acqua bidistillate risp per NaOH e HCl 0.01 m.

Tabella 38 Valori dei coefficienti angolari e dei termini noti ($y=mx+q$) di rette ottenute dall'interpolazione lineare di dati di calore di mescolamento eccesso ($J\ kg^{-1}$) di EDS, a vari rapporti di diluizione (tabella precedente), con NaOH 0.01 m e la concentrazione di bicarbonato di sodio in $mol\ kg^{-1}$; di conducibilità elettrica eccesso ($\mu S\ cm^{-1}$) di EDS a vari rapporti di diluizione (tabelle precedenti) e calore di mescolamento eccesso di EDS agli stessi rapporti di diluizione, con NaOH 0.01 m; di conducibilità elettrica eccesso ($\mu S\ cm^{-1}$) di EDS a vari rapporti di diluizione (tabelle precedenti) e calore di mescolamento eccesso di EDS agli stessi rapporti di diluizione, con HCl 0.01 m; di calore di mescolamento eccesso delle EDS agli stessi rapporti di diluizione, con NaOH 0.01 m e HCl 0.01 m; di calore di mescolamento eccesso di EDS agli stessi rapporti di diluizione con HCl 0.01 m.

Sistema	$p_1^a)$	$p_2^b)$	$q_2^b)$	$p_3^c)$	$q_3^c)$	$p_4^d)$	$q_4^d)$	$p_5^e)$
W 30CH	0,17±0.01	3.20±0.34	0.20±0.23	25.3±4.4	0.94±0.27	8.10±0.80	0.22±0.05	0.01±0.01
MIX 1	0.28±0.01	4.19±0.21	0.21±0.21	8.86±0.50	1.20±0.20	2.11±0.08	0.20±0.03	0.11±0.01
2.4 D 9CH	0.11±0.02	9.62±2.91	-1.78±1.41	63.2±16.6	-1.00±1.05	6.20±0.80	0.10±0.05	0.04±0.01
MIX 2	0.23±0.01	4.68±0.31	1.22±0.24	44.6±5.2	1.03±0.44	9.54±0.84	-0.04±0.07	0.02±0.01
MIX 3	0.28±0.01	2.31±0.11	0.59±0.01	22.7±2.7	0.96±0.21	9.9±1.0	0.16±0.08	0.024±0.001
MIX 4	0.34±0.02	3.34±0.33	0.49±0.39	42.7±8.7	1.41±0.62	13.2±1.5	0.25±0.11	0.02±0.01
MIX 5	0.34±0.05	4.26±0.36	-4.05±0.77	32.98±2.40	0.82±0.34	7.57±0.70	1.16±0.10	0.02±0.01
MIX 6	0.22±0.01	2.83±0.49	1.03±0.25					
ASR 9 DH	0.30±0.03	3.75±0.30	-1.70±0.54					
ASR 14 DH	0.90±0.05	2.54±0.09	0.90±0.32					
ASR 23 DH	0.83±0.07	3.20±0.13	-2.55±0.59					
ASR 19 DH	0.70±0.05	2.05±0.21	4.24±0.74					

- a) $-Q_{mixc\ (NaOH)}^E = p_1 * m_{Na}^+$;
b) $\chi^E = p_2 * (-Q_{Mix\ [NaOH]}^E) + q_2$;
c) $\chi^E = p_3 * (-Q_{Mix\ [HCl]}^E) + q_3$;
d) $-Q_{Mixc\ (NaOH)}^E = p_4 * (-Q_{Mix\ [HCl]}^E) + q_4$;
e) $-Q_{Mixc\ (HCl)}^E = p_5 * m_{Na}^+$;

Tabella 39 Misure di tempi di rilassamento longitudinali del sodio in ms, per soluzioni a titolo di NaCl, preparate utilizzando EDS come solvente.

Sistema	m NaCl ^{a)}	T1 ^{b)}	Sistema	m NaCl ^{a)}	T1 ^{b)}	Sistema	m NaCl ^{a)}	T1 ^{b)}
2,4D30CH ¹	1,4744	51,2	W12CH ²³	1,9261	52,5	W3CH ³⁰	2,8345	48,6
2,4D30CH ¹	1,9489	51,2	W12CH ²³	2,8345	49,2	W12CH ³¹	1,1157	54,9
Mix4	1,1500	55,3	W12CH ²³	2,8345	49,3	W12CH ³¹	1,1157	55,9
Mix4	1,3500	54,7	W12CH ²⁴	1,1157	56,1	W12CH ³¹	2,8679	52,5
Mix4	1,2400	54,3	W12CH ²⁴	1,1157	55,1	W12CH ³¹	1,2197	47,5
W9CH ²	1,0000	55,2	W12CH ²⁴	2,8679	48,2	W12CH ³²	1,8914	54,7
W9CH ²	1,0000	55,0	W12CH ²⁴	3,0481	48,2	W12CH ³²	3,1812	52,8
W9CH ²	1,0000	55,4	W12CH ²⁵	1,8914	52,1	W12CH ³²	1,2458	52,2
W9CH ²	1,0000	55,5	W12CH ²⁵	1,2458	54,9	W12CH ³²	1,1761	47,9
W9CH ²	1,0000	55,0	W1CH ²⁶	1,1761	55,3	W12CH ³²	1,1761	49,2
W9CH ²	1,0952	55,0	W1CH ²⁶	1,1761	55,4	W30CH ³³	1,7332	56,8
W9CH ²	1,0002	55,7	W1CH ²⁶	1,7332	53,0	W30CH ³³	2,2934	53,7
W9CH ²	1,0000	55,5	W1CH ²⁶	1,7332	53,1	W30CH ³³	2,2934	53,2
W9CH ²	0,9995	55,5	W1CH ²⁶	2,2934	51,5	W30CH ³³	1,1837	48,2
W9CH ²	1,0000	55,3	W1CH ²⁶	2,2934	51,3	W12CH ³⁴	1,1837	55,7
W9CH ²	1,0000	55,6	W1CH ²⁶	2,6991	49,7	W12CH ³⁴	1,7298	55,5
W12CH ³	1,1266	54,3	W1CH ²⁶	1,1837	55,5	W12CH ³⁴	1,7298	52,2
ASR12CH ⁴	0,3619	57,7	W1CH ²⁶	1,1837	55,5	W12CH ³⁴	2,2630	52,5
ASR9CH ⁵	0,4093	57,3	W1CH ²⁶	1,7298	53,4	W12CH ³⁴	2,2630	47,6
2,4D6CH ⁶	0,5194	57,2	W1CH ²⁶	1,7298	53,0	W12CH ³⁴	2,5785	48,4
ASR12CH ⁷	0,5726	57,1	W1CH ²⁶	2,2630	51,8	W6CH ³⁵	1,0599	55,7
W30CH ⁸	0,9998	55,7	W1CH ²⁶	2,2630	51,6	W6CH ³⁵	1,0599	56,1
W12CH ⁹	1,0010	55,8	W12CH ²⁷	2,5785	50,5	W6CH ³⁵	1,7115	52,0
W6CH ¹⁰	0,9991	55,7	W12CH ²⁷	1,0599	55,1	W9CH ³⁶	3,2897	56,3
W9CH ¹¹	0,9986	55,7	W12CH ²⁷	1,7115	53,8	W9CH ³⁶	1,1287	55,6
W9CH ¹¹	1,0003	55,7	W12CH ²⁷	1,7115	54,1	W9CH ³⁶	1,1287	53,0
ASR30CH ¹²	0,9960	55,6	W12CH ²⁷	2,8669	48,8	W9CH ³⁶	2,8800	56,2
ASR30CH ¹²	1,0018	55,7	W12CH ²⁷	2,8669	49,0	W3CH ³⁷	3,4480	55,1
2,4D12CH ¹³	1,0000	55,7	W30CH ²⁸	1,1287	56,7	W3CH ³⁷	0,4878	52,8
2,4D30CH ¹⁴	1,0016	55,6	W30CH ²⁸	1,8870	54,2	W3CH ³⁷	0,9658	52,6
W30CK ¹⁵	1,0005	55,7	W30CH ²⁸	1,8870	53,4	W3CH ³⁷	1,9399	49,2
W7CK ¹⁶	1,0002	55,7	W30CH ²⁸	2,8800	47,2	W3CH ³⁷	2,9219	48,8
W12CK ¹⁷	0,9998	55,8	W30CH ²⁸	2,8800	48,9	W12CH ³⁸	0,9961	55,0
W30CH ¹⁸	0,9990	56,1	W30CH ²⁸	3,4480	46,7	W12CH ³⁸	0,9961	55,3
W30CK ¹⁹	1,0010	57,1	W9CH ²⁹	0,6229	55,9	W12CH ³⁸	2,3382	51,2
W30CK ²⁰	0,9993	55,4	W9CH ²⁹	0,6229	55,3	W12CH ³⁸	2,3382	51,1
W30CH ²¹	0,9983	55,8	W9CH ²⁹	1,1798	52,9	W12CH ³⁸	2,8905	47,2
W30CH ²²	0,6229	57,2	W9CH ²⁹	1,2300	49,0	W30CH ³⁹	1,0011	55,7
W30CH ²²	0,6229	57,5	W3CH ³⁰	1,2300	56,2	W30CH ³⁹	1,8689	52,8
W30CH ²²	1,1798	56,3	W3CH ³⁰	1,9261	55,6	W30CH ³⁹	2,9283	49,0
W30CH ²²	1,1798	55,3	W3CH ³⁰	1,9261	53,4	W30CH ³⁹	2,9283	49,6
W12CH ²³	1,2300	53,4	W3CH ³⁰	2,8345	53,5	W12CH ⁴⁰	1,9261	52,7

^{a)} soluzioni di NaCl a titolo noto in mol kg⁻¹; ^{b)} tempi di rilassamento del sodio in ms l'errore stimato è pari a 0.5 ms su ciascuna misura. ¹ Età 196 g; ² età 333 g; ³ età 449 g; ⁴ età 565 g; ⁵ età 565 g; ⁶ età 544 g; ⁷ età 565 g; ⁸ età 642 g; ⁹ età 642 g; ¹⁰ età 552 g; ¹¹ età 552 g; ¹² età 576 g; ¹³ età 363 g; ¹⁴ età 363 g; ¹⁴ età 452 g; ¹⁴ età 452 g; ¹⁷ età 452 g; ¹⁸ età 560 g; ¹⁹ età 452 g; ²⁰ età 452 g; ²¹ età 179 g; ²² età 545 g; ²³ età 525 g; ²⁴ età 526 g; ²⁵ età 452 g; ²⁶ età 526 g; ²⁷ età 525 g; ²⁸ età 617 g; ²⁹ età 449 g; ³⁰ età 452 g; ³¹ età 455 g; ³² età 456 g; ³³ età 457 g; ³⁴ età 502 g; ³⁵ età 535 g; ³⁶ età 537 g; ³⁷ età 542 g; ³⁸ età 556 g; ³⁹ età 557 g; ⁴⁰ età 525 g; Età espressa in giorni.

Tabella 40 Tempo di rilassamento del sodio, determinati per soluzioni di NaCl a titolo noto, a 25°C

Sistema^a	T1 (ms)^b
NaCl 1,4751	54,3±0.5
NaCl 1,9534	52,6±0.5
NaCl 1,1503	55,6±0.5
NaCl 1,3510	54,8±0.5
NaCl 1,1252	54,8±0.5
NaCl 0,3619	57,8±0.5
NaCl 0,4097	57,6±0.5
NaCl 0,5193	57,1±0.5
NaCl 0,5726	57,2±0.5
NaCl 1,0006	55,7±0.5
NaCl 1,0006	55,5±0.5
NaCl 1,0006	55,5±0.5
NaCl 0,9997	55,8±0.5
NaCl 0,4878	57,1±0.5
NaCl 0,9658	56,0±0.5
NaCl 1,9399	52,6±0.5
NaCl 2,9219	49,1±0.5
NaCl 0,4994	57,3±0.5
NaCl 0,9870	55,9±0.5
NaCl 1,9904	52,3±0.5
NaCl 2,9985	48,6±0.5

^aSoluzioni di NaCl preparate con acqua bidistillata a titolo noto e variabile, ^bTempo di rilassamento T1 misurata in ms

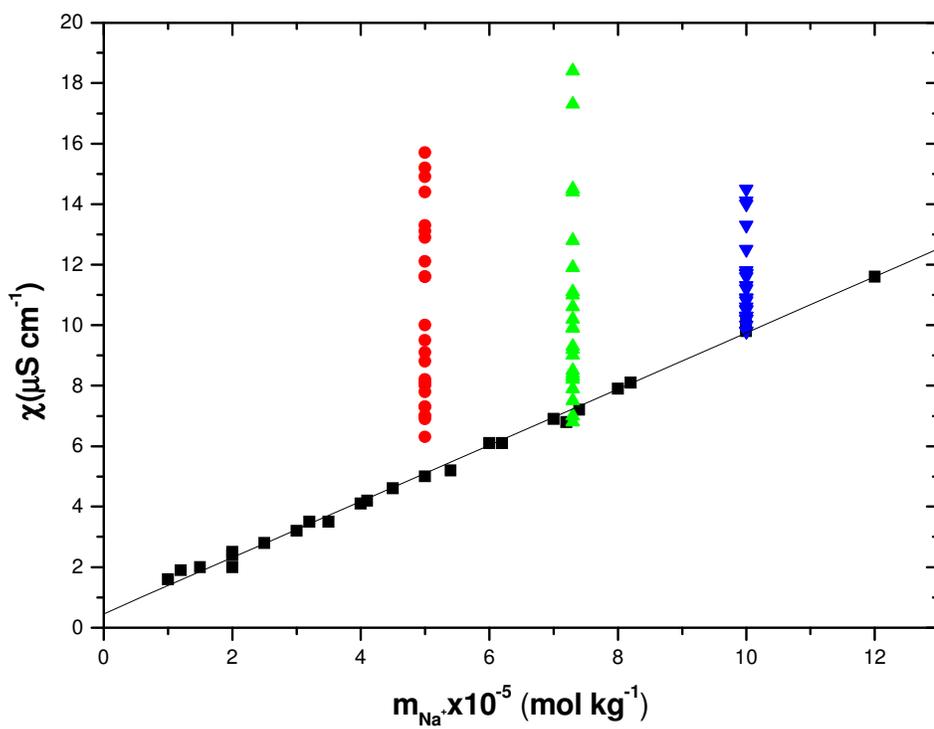


Figura 6.1. Confronto, qualitativo, tra la conducibilità elettrica specifica di campioni, a tre diverse concentrazioni di Na^+ (\bullet) $5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, (\blacktriangle) $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, (\blacktriangledown) $10 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, e la conducibilità di NaHCO_3 (\blacksquare), in funzione della concentrazione molale di Na^+

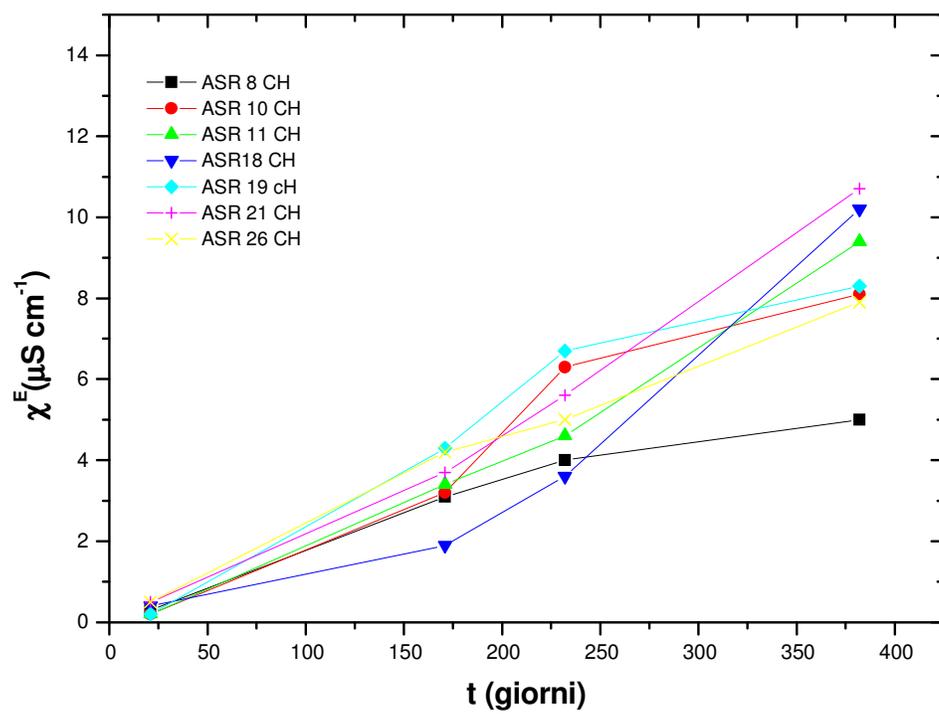


Figura 6.2 Conducibilità eccesso ($\mu\text{S cm}^{-1}$) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella A.

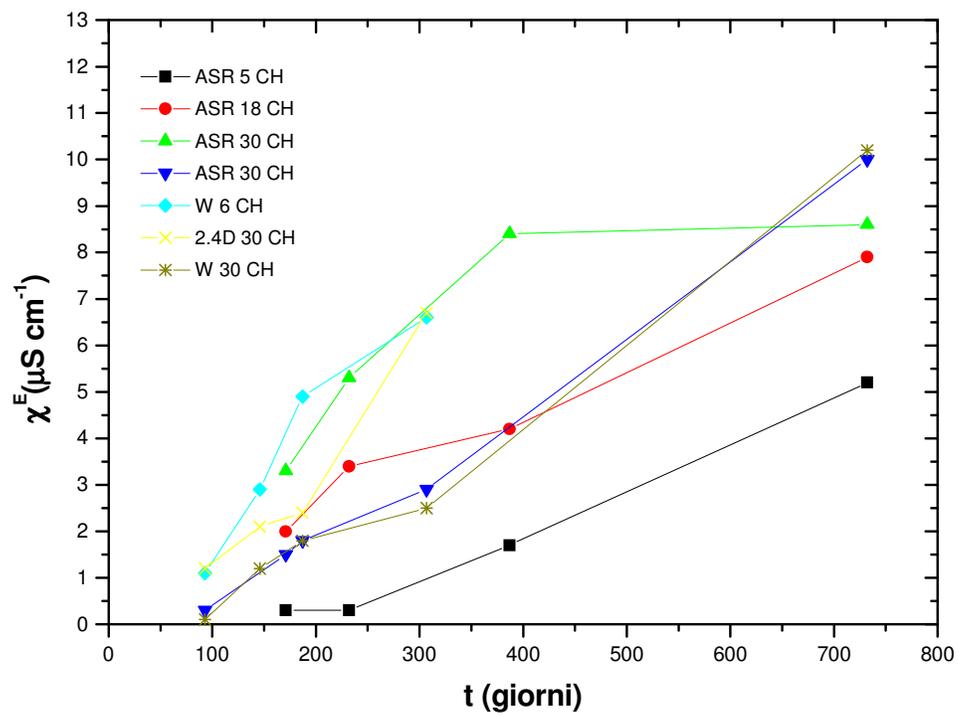


Figura 6.3 Conducibilità eccesso ($\mu\text{S cm}^{-1}$) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella B.

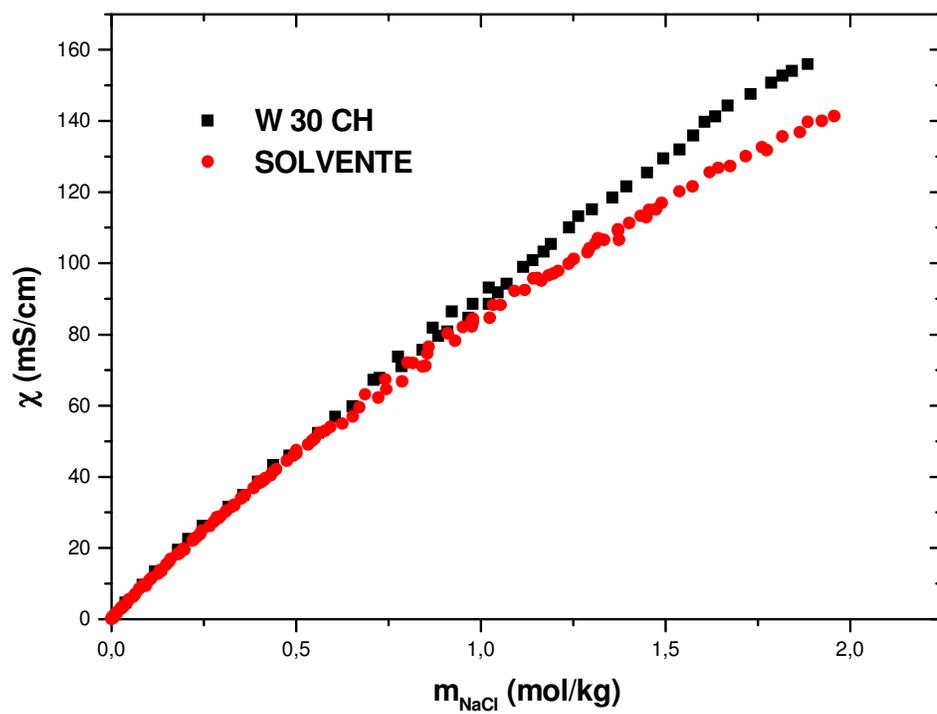


Figura 6.4 Conducibilità specifica (mS/cm) del campione W 12 CH (età: 483 gg; solvente: NaHCO_3 7.5×10^{-5} m [mol kg^{-1}]) vs concentrazione di NaCl (mol kg^{-1}), a 25°C

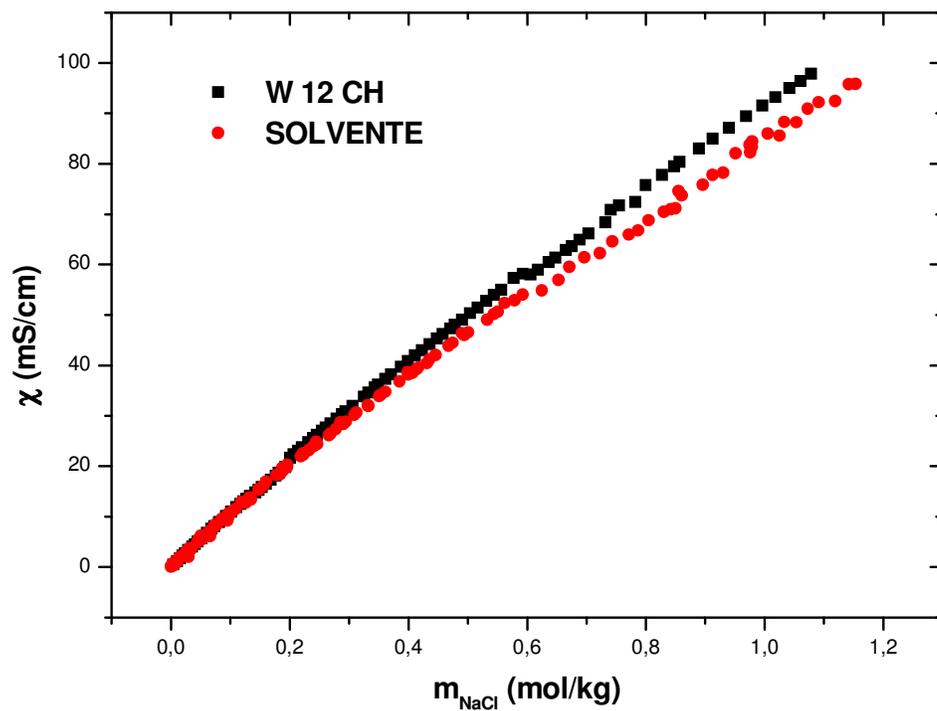


Figura6.5 Conducibilità specifica (mS/cm) del campione W 12 CH (età:453 gg; solvente: NaHCO_3 7.5×10^{-5} m[mol kg^{-1}]) vs concentrazione di NaCl (mol kg^{-1}), a 25°C.

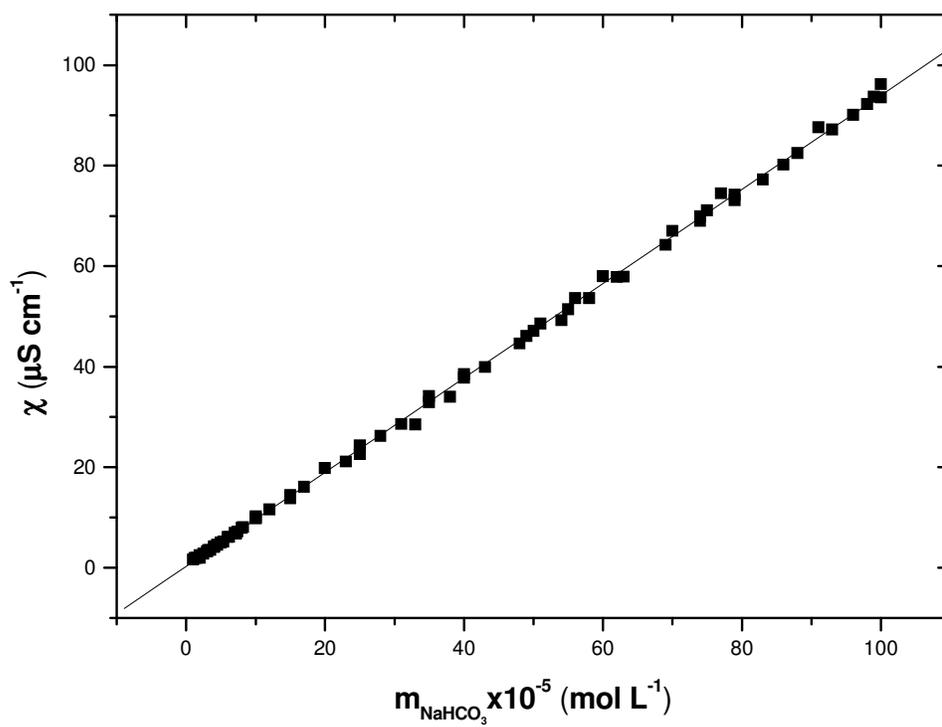


Figura 6.6 Retta di taratura della conducibilità elettrica specifica in funzione della concentrazione di NaHCO_3 a 25°C

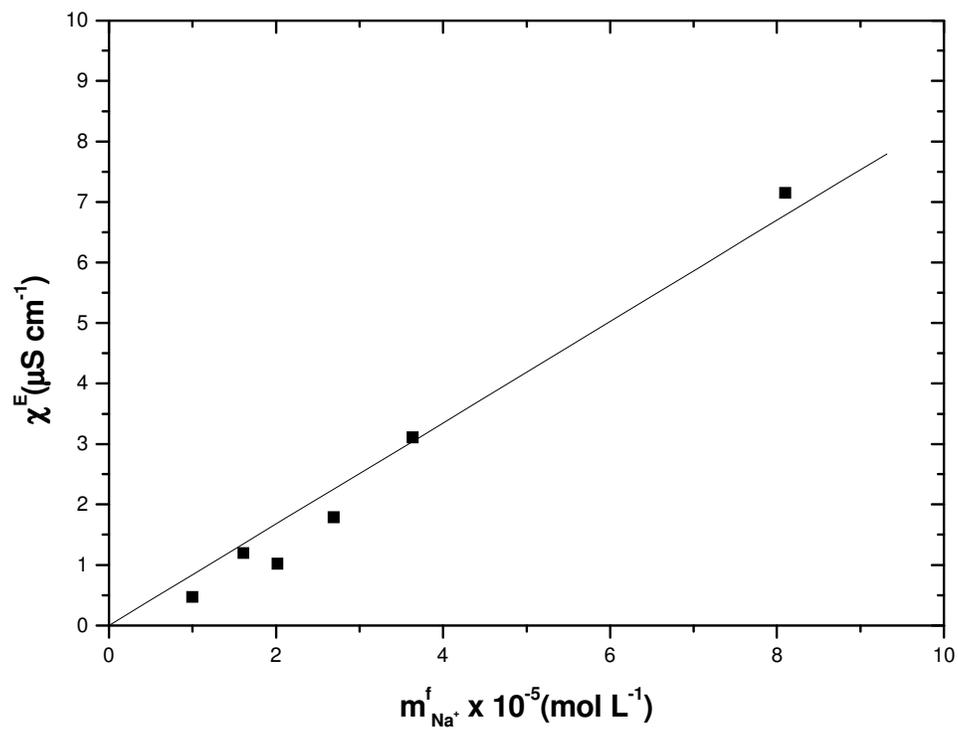


Figura 6.7- conducibilità eccesso di 2,4-D 9 CH vs concentrazione finale di bicarbonato di sodio, $b=0.84\pm 0.04$.

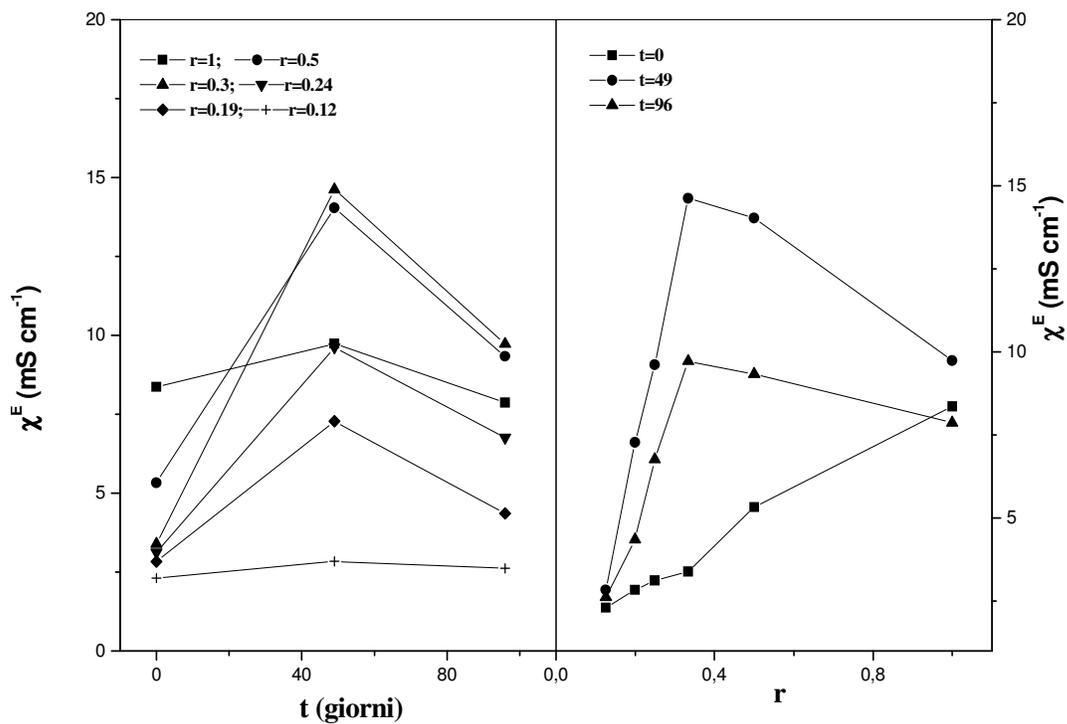


Figura 6.8 – conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp., per il campione Mix 2

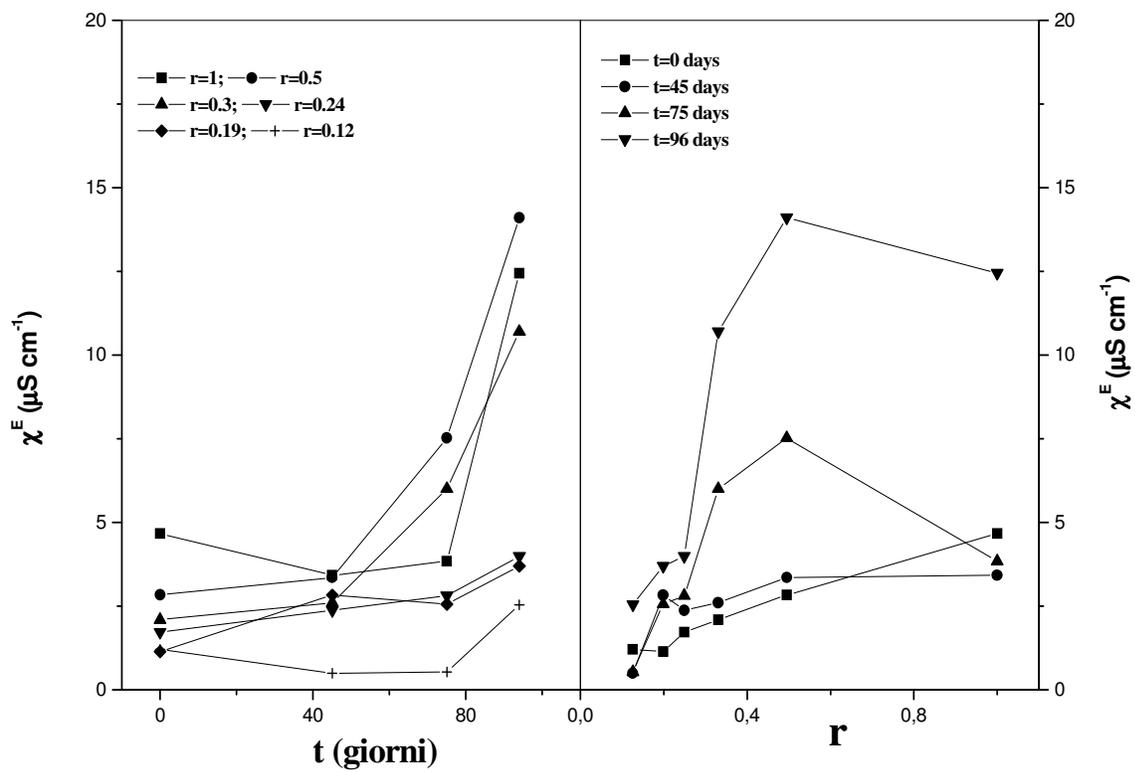


Figura 6.9- conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp, per il campione Mix 3

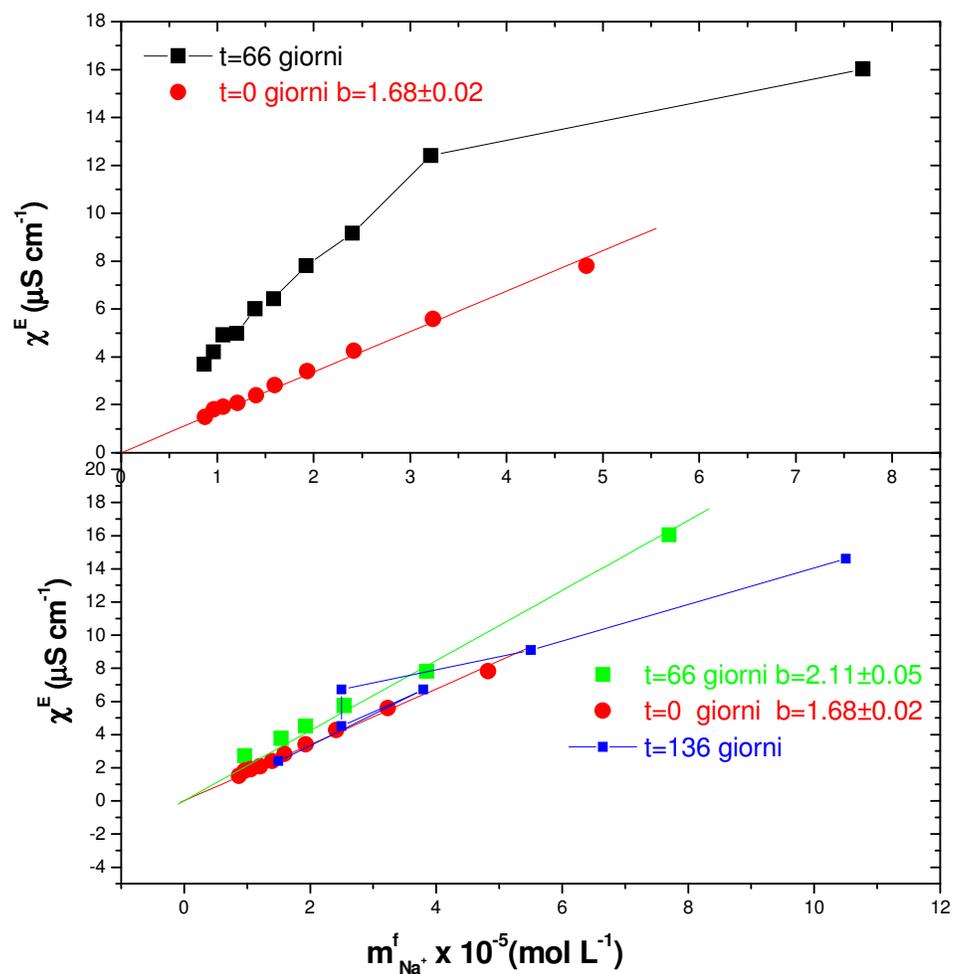


Figura 6.10-Conducibilità eccesso di ASR 14 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio

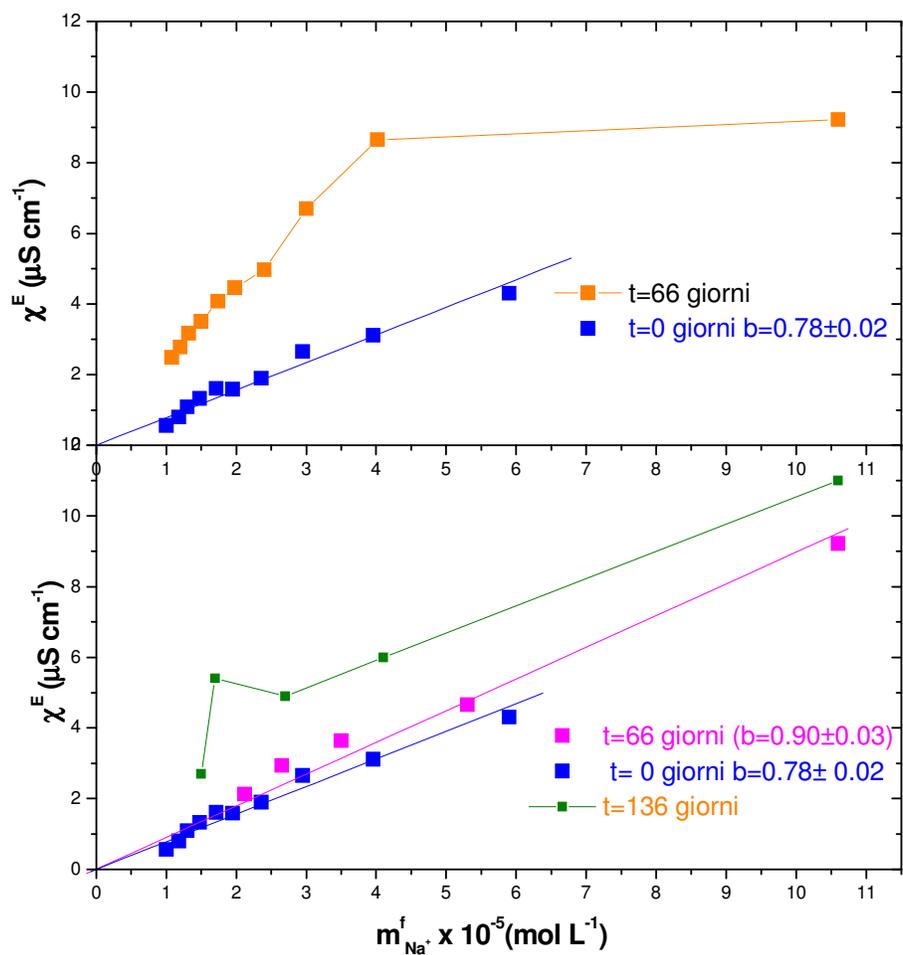


Figura 6.11-Conducibilità eccesso di ASR 9 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio

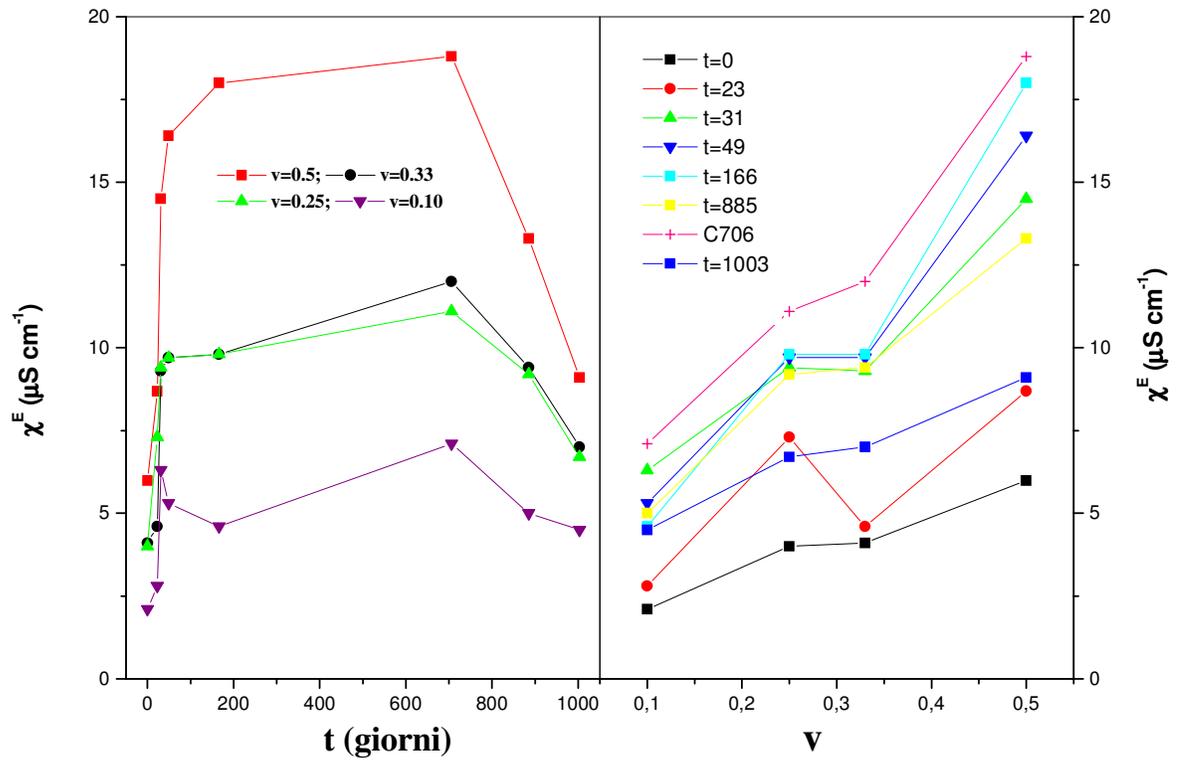


Figura 6.12-Conducibilità eccesso di ASR 19 CH in funzione del tempo a diversi rapporti di volume ($v=V_i/V_f$) ottenuti aggiungendo al campione soluzioni di bicarbonato di sodio a concentrazione nota .

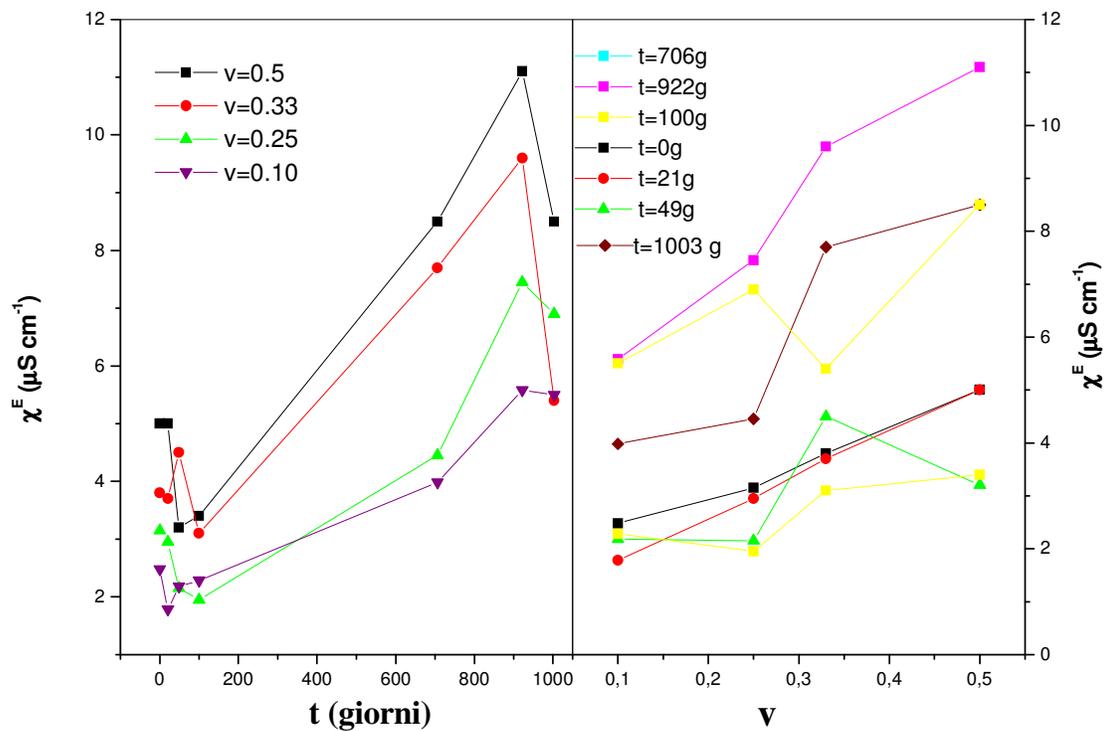


Figura 6..13- Conducibilità eccesso di W 6 CH in funzione del rapporto volumetrico ($v=V_i/V_f$) ottenuto aggiungendo soluzioni di bicarbonato di sodio al concentrazione nota al campione misurate a tempi diversi .

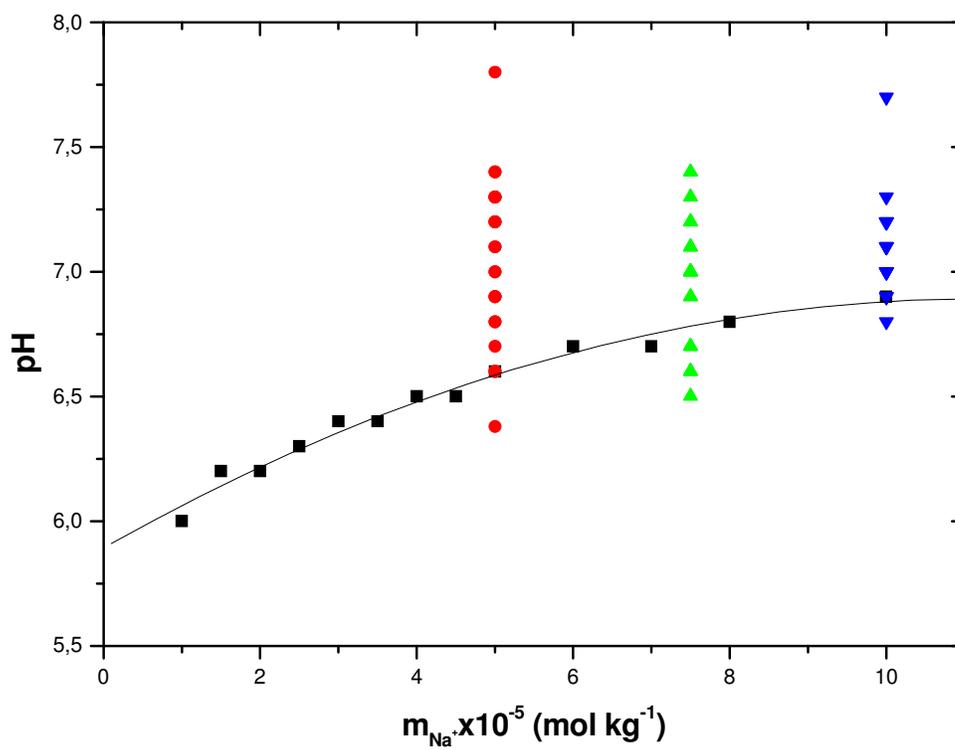


Figura 6.14. Confronto tra il pH di campioni, a tre diverse concentrazioni di Na⁺ (●) $5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, (▲) $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, (▼) $10 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, e il pH di NaHCO₃ (■), in funzione della concentrazione molale di Na⁺

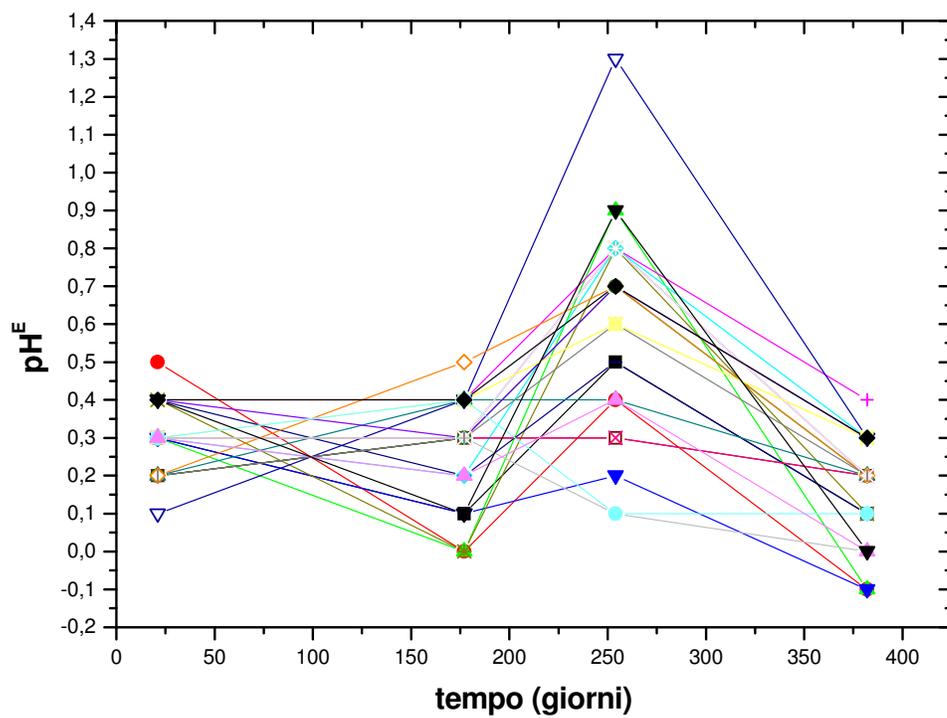


Figura 6.15 Andamento nel tempo dei valori del pH^E , dei campioni relativi alla tabella 41

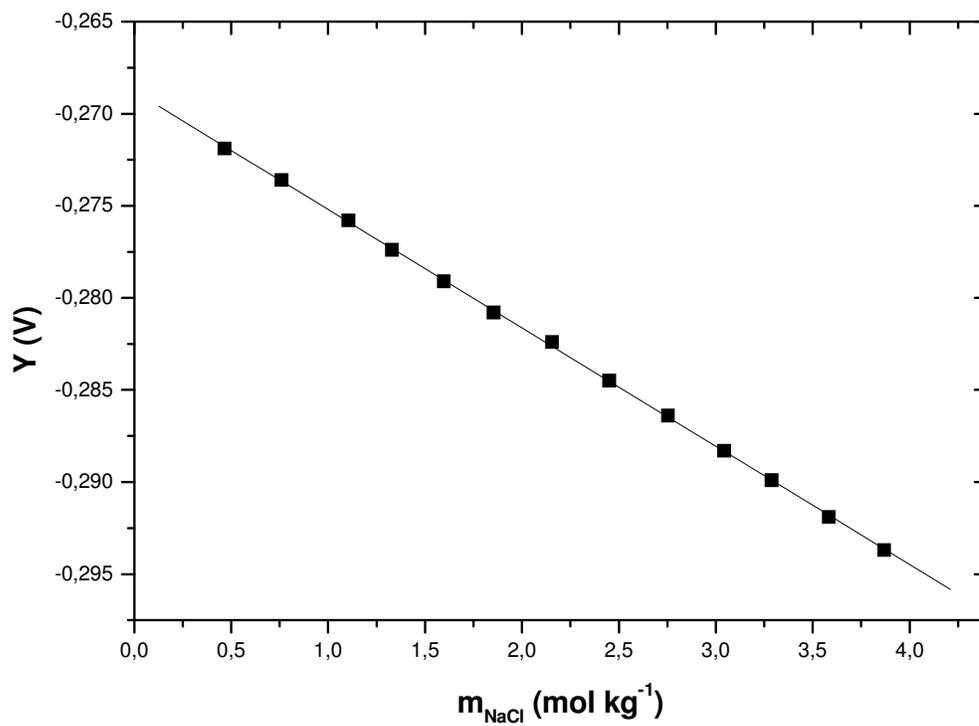


Figura 6.16 Titolazione potenziometrica dell'acqua bidistillata: $\varepsilon=0.05\pm 0.01$

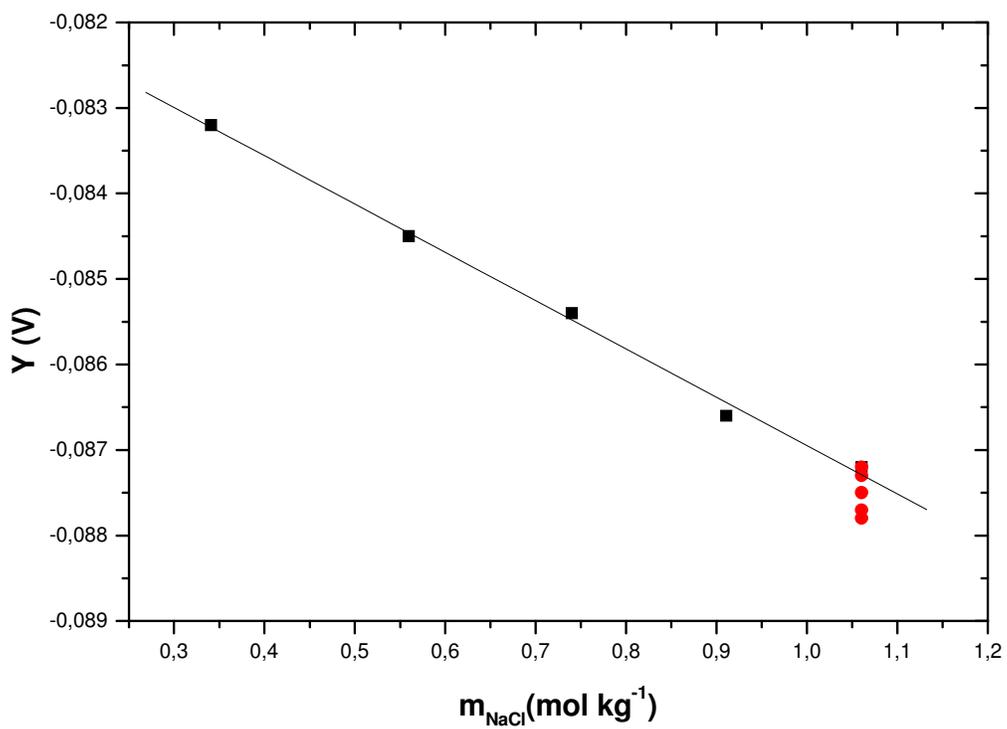


Figura 6.17 titolazione potenziometrica in acqua (■), aggiunta di EDS alla stessa concentrazione (●),

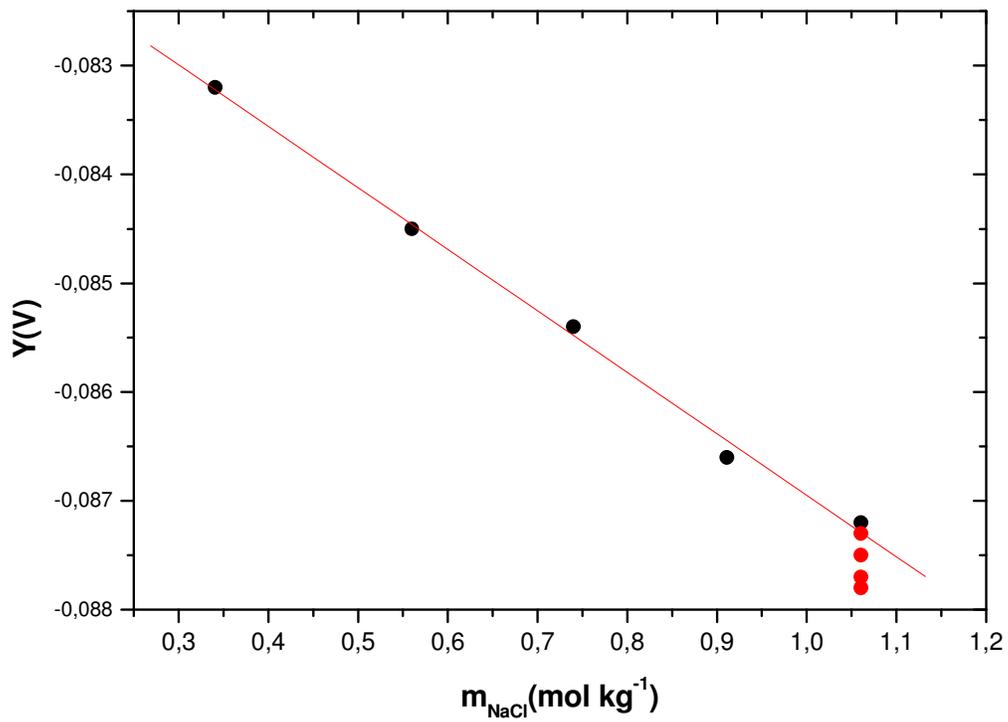


Figura 6.18 Titolazione in Acqua (■),aggiunta di EDS alla stessa concentrazione(●)

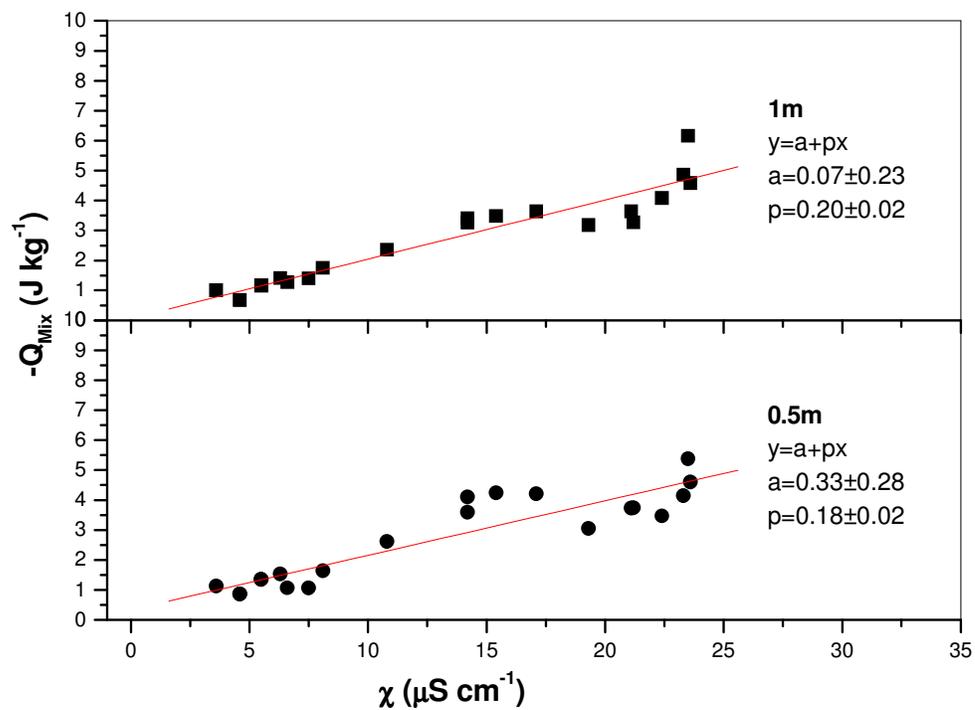


Figura 6.19 Confronto tra valori di conducibilità elettrica specifica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) di EDS tal quali e valori di calore di mescolamento di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl 1m e 0.5 m, con NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}), a 25 °C.

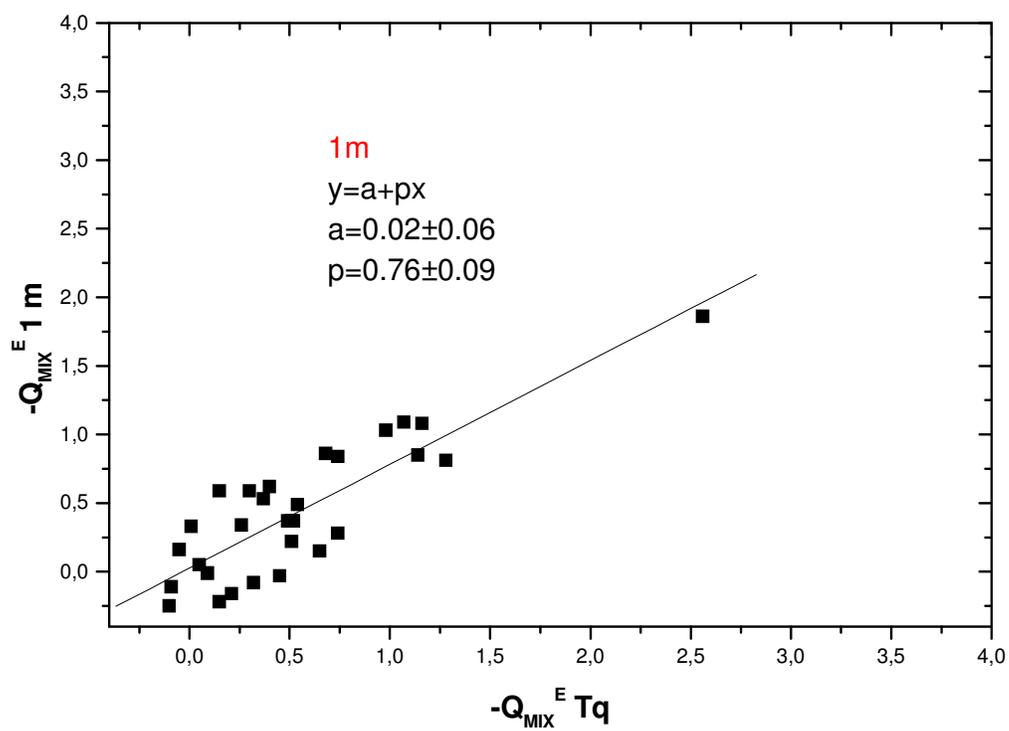


Figura 6.20 Confronto tra i valori del calore di mescolamento eccesso ($J\ kg^{-1}$) di soluzioni di EDS a concentrazione 1m di NaCl, con NaOH 0.01 m preparata con solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl 1m e calore di mescolamento eccesso ($J\ kg^{-1}$) di EDS tal quali con NaOH 0.01 m.

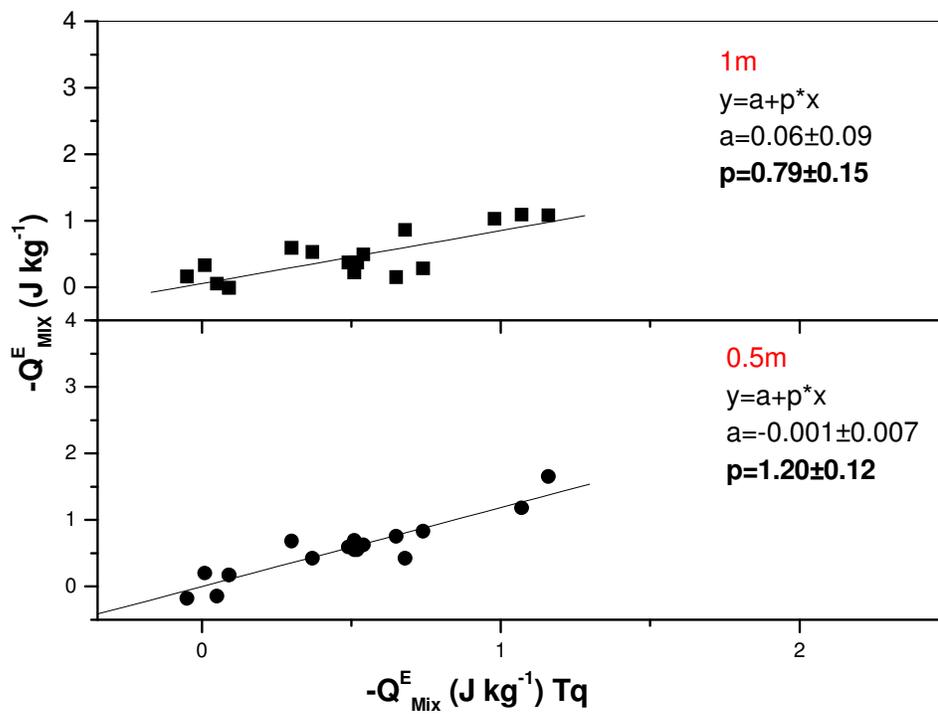


Figura 6.21 Confronto tra valori di calore di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di EDS 1m e 0.5 m di NaCl con soluzioni di NaOH 0.01 preparate con solvente costituito da soluzioni acquose risp di NaCl 1m 0.5 m e valori di calore di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di soluzioni EDS tal quali con NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}), a 25°C .

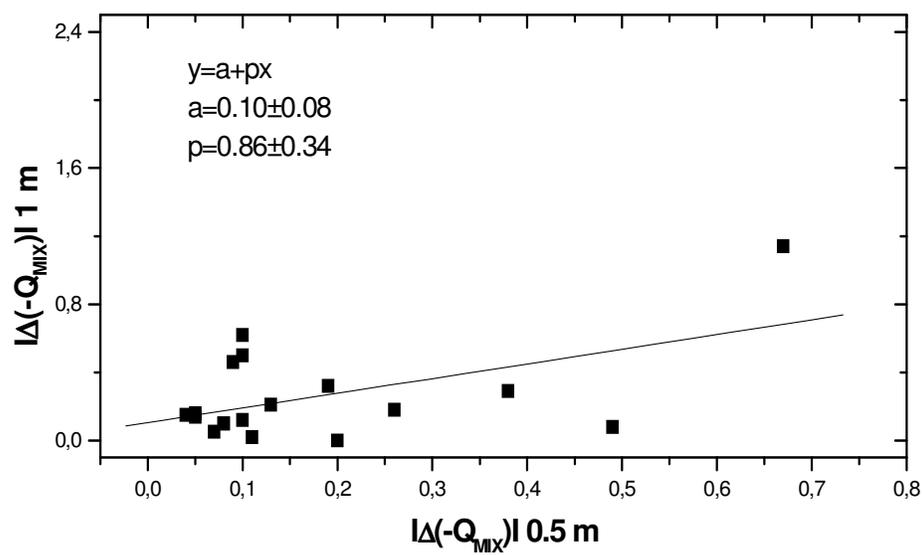


Figura 6.22 Confronto tra i valori assoluti delle differenze tra i calori di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl risp 1 m (mol kg^{-1}) e 0.5 m con NaOH 0.01 m (preparata con solvente costituito da soluzioni acquose di NaCl risp. 1 m e 0.5 m) e i calori di mescolamento di soluzioni delle stesse EDS, tal quali, con soluzioni di NaOH 0.01 m.

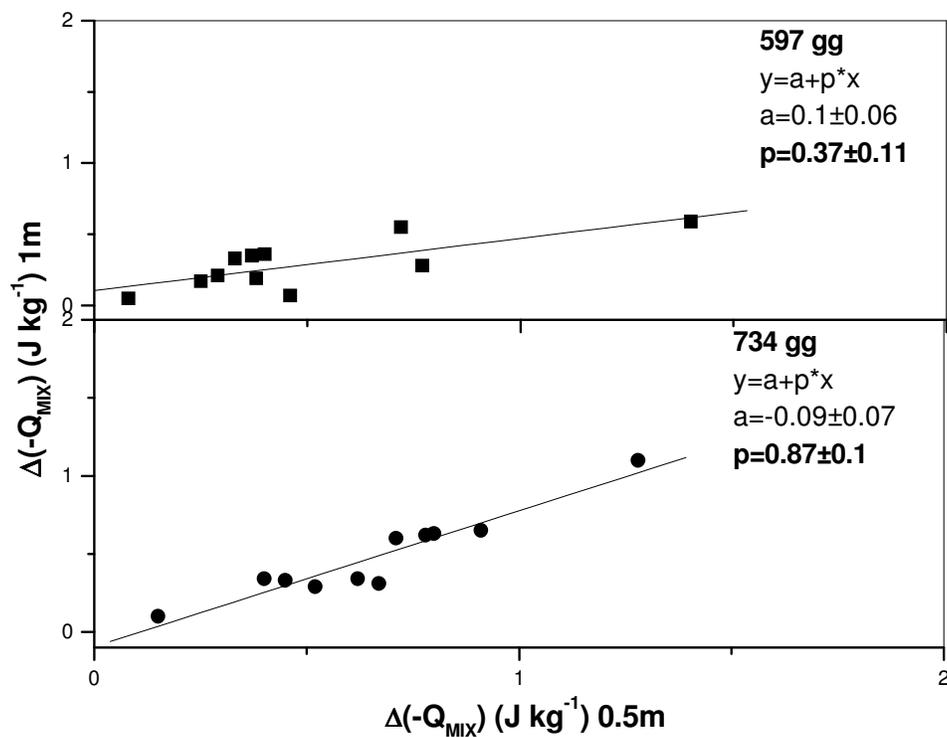


Figura 6.23 Confronto tra i valori dei calori di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl risp 1m (mol kg^{-1}) e 0.5 m con NaOH 0.01 m (preparata con solvente costituito da soluzioni acquose di NaCl risp. 1m e 0.5 m) e i calori di mescolamento di soluzioni delle stesse EDS, tal quali, con soluzioni di NaOH 0.01 m.

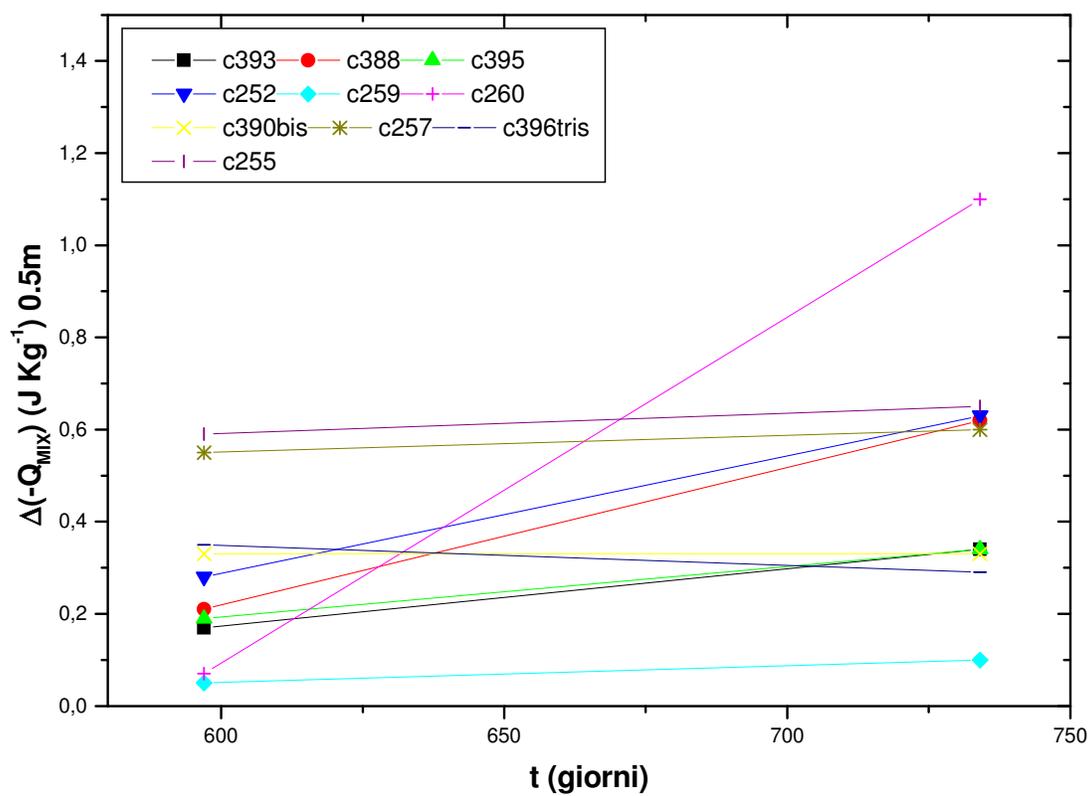


Figura 6.24 Valori della differenza dei calori di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl 0.5 m con soluzioni di NaOH 0.01 m preparate con solvente NaCl 0.5 m in acqua bidistillata in funzione del tempo (giorni)

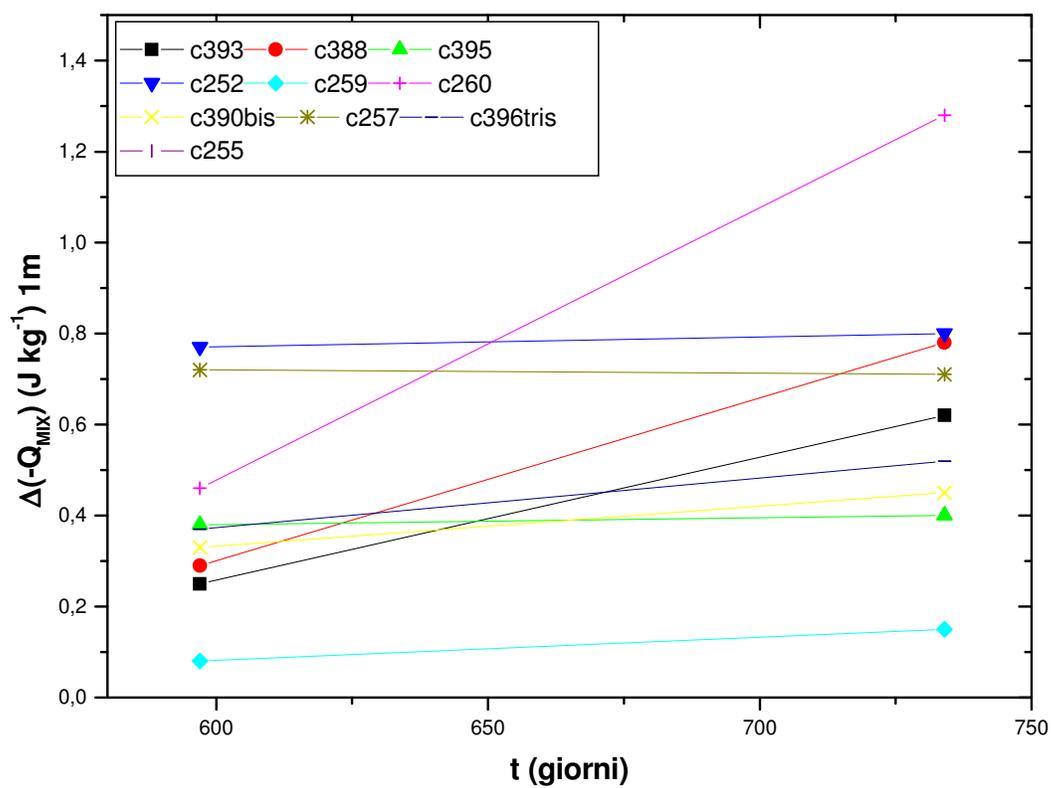


Figura 6.25 Valori della differenza dei calori di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS con concentrazione di NaCl 1 m con soluzioni di NaOH 0.01 m preparate con solvente NaCl 1 m in acqua bidistillata in funzione del tempo (giorni)

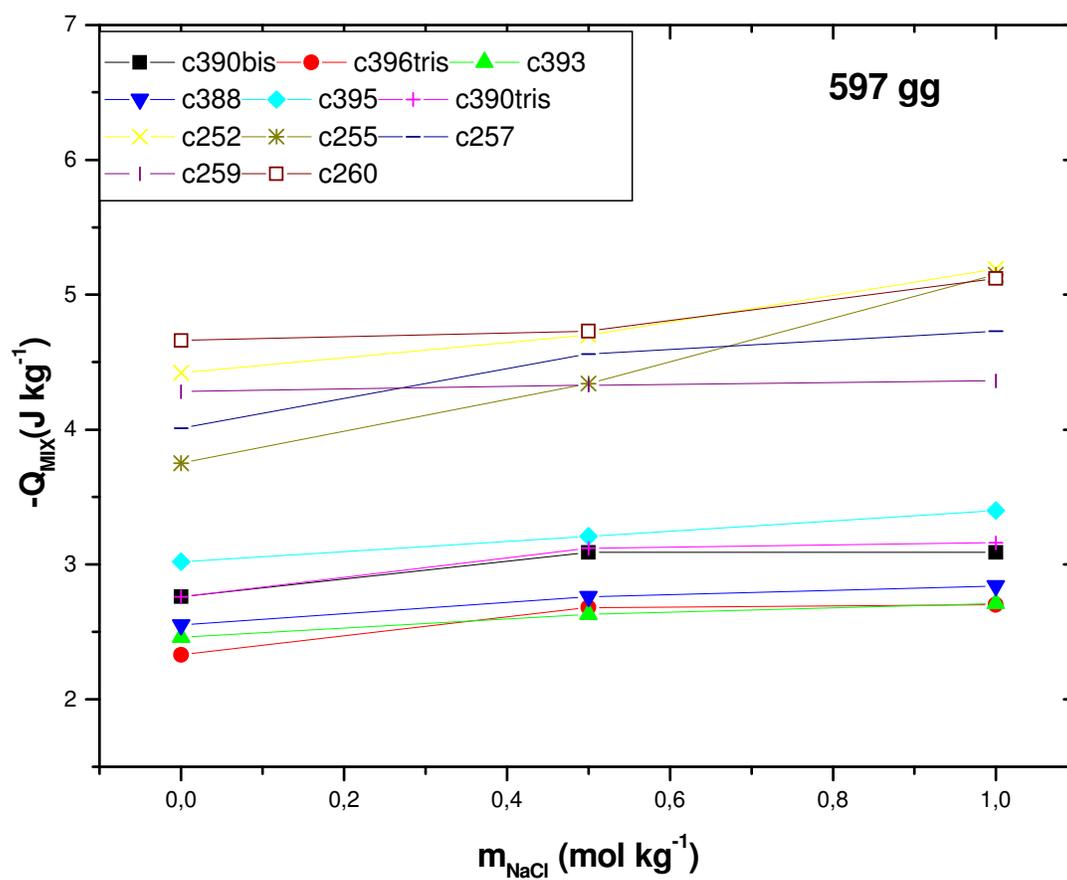


Figura 6.26 Valori del calore di mescolamento (J kg⁻¹) di EDS con soluzioni acquose di NaOH 0.01 m in funzione della concentrazione di NaCl (mol kg⁻¹) a 597 giorni.

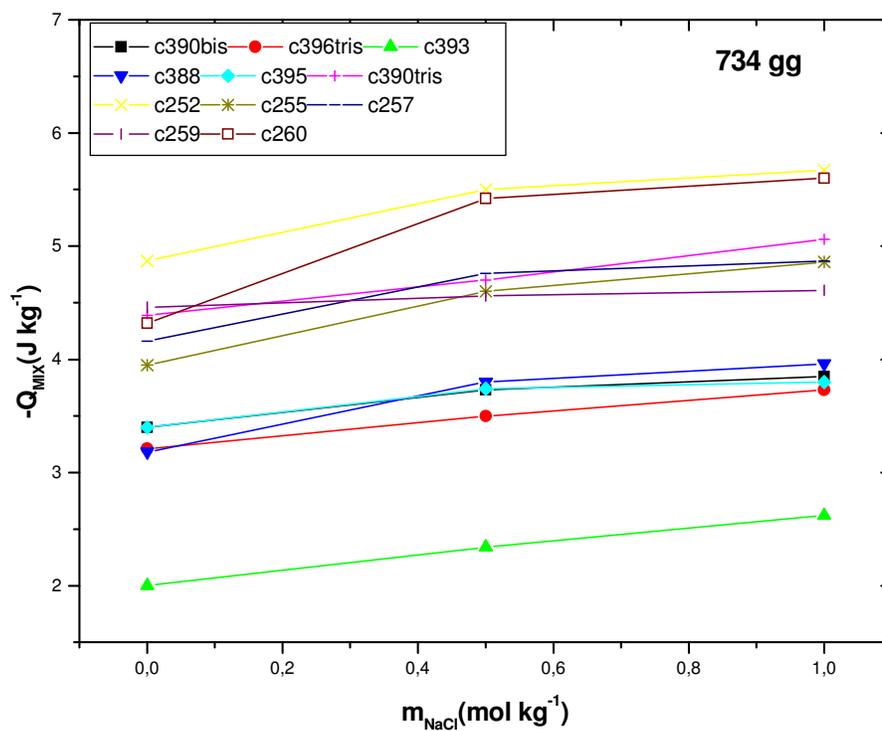


Figura 6.27 Valori del calore di mescolamento (J kg^{-1}) di EDS con soluzioni acquose di NaOH 0.01 m in funzione della concentrazione di NaCl (mol kg^{-1}) a 734 giorni.

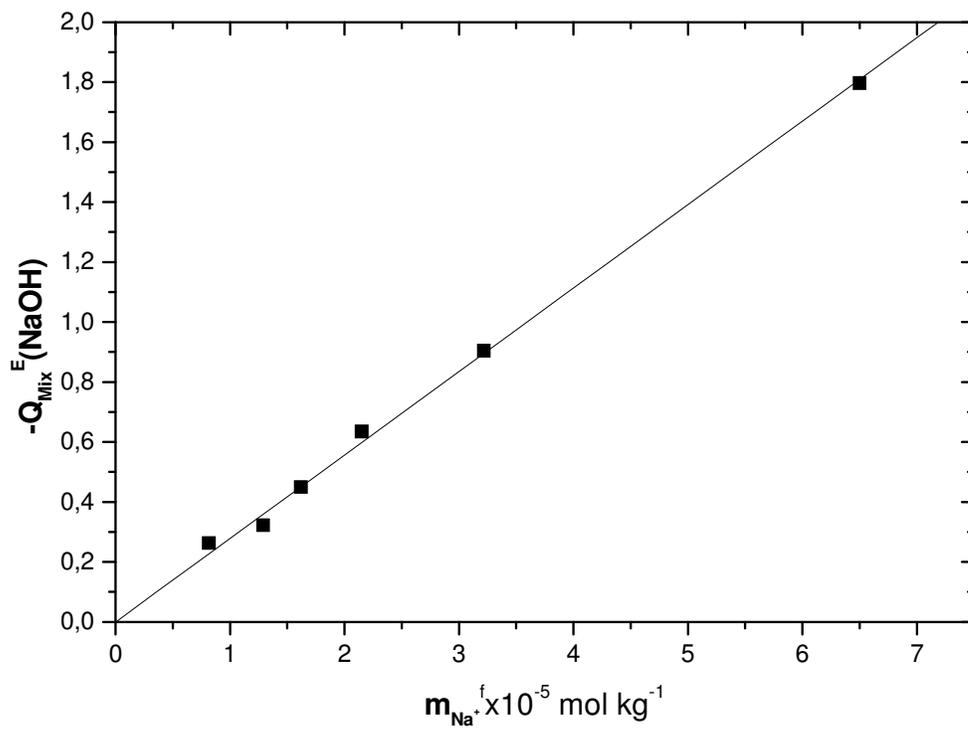


Figura 6.26 calore di mescolamento eccesso di mix 3 adiversi rapporti di diluizione con NaOH 0.01 m vs concentrazione finale di bicarbonato di sodio

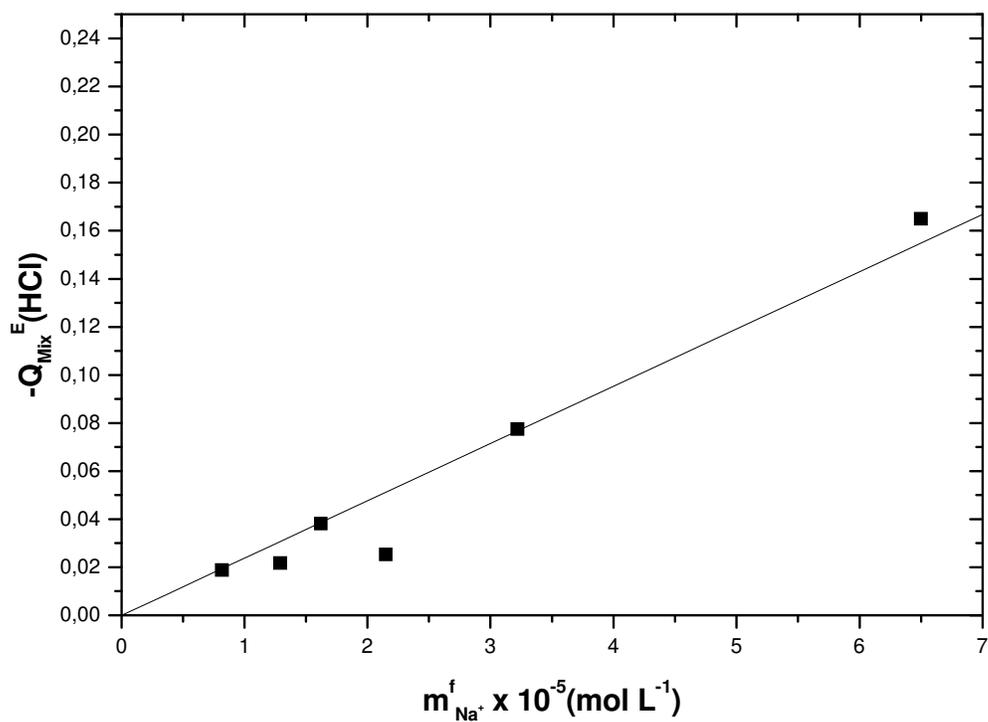


Figura 6.27 calore di mescolamento eccesso di mix 3 a diversi rapporti di diluizione con HCl 0.01 m vs concentrazione finale di bicarbonato di sodio

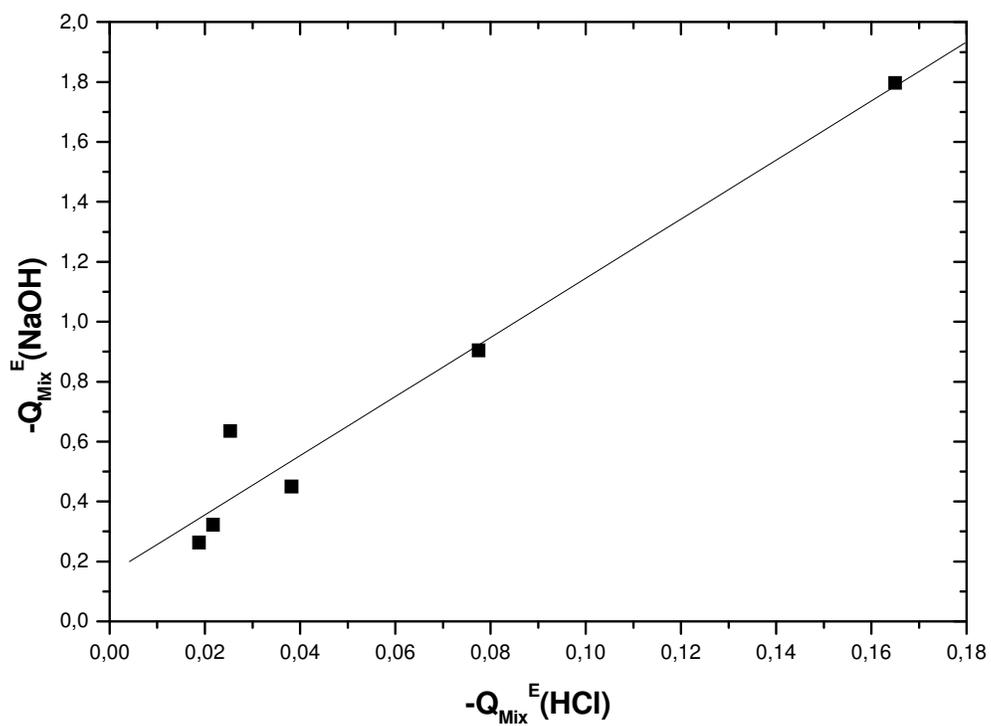


Figura 6.28 - Confronto tra i calori mescolamento eccesso di mix 3 a diversi rapporti di diluizione con soluzioni di NaOH e HCl entrambe 0.01m

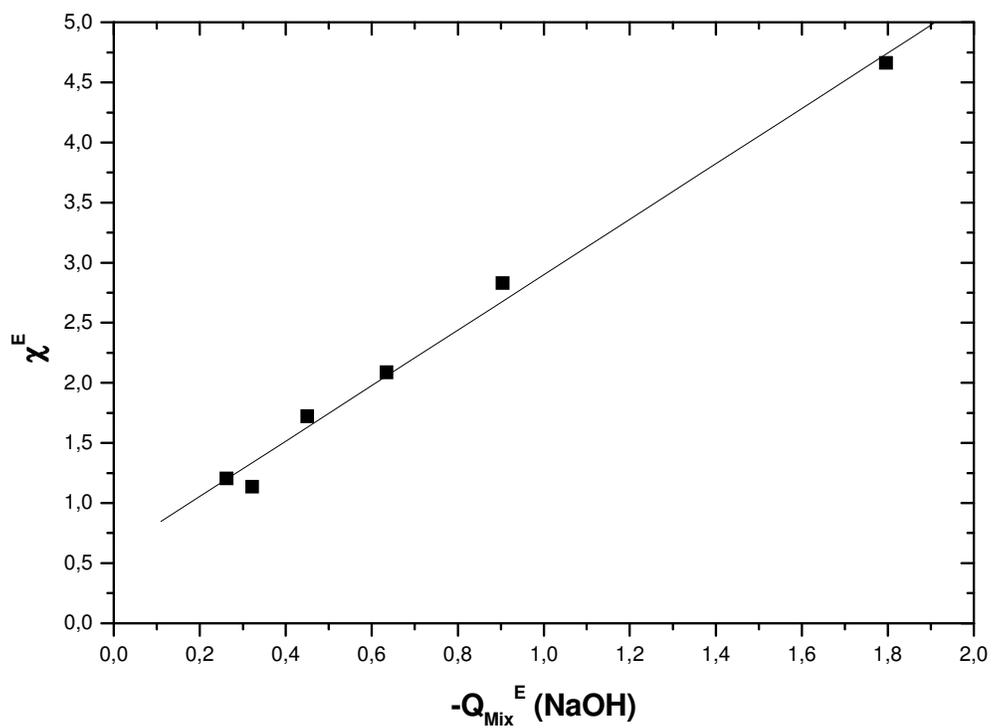


Figura 6.29 – conducibilità eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con NaOH 0.01 m a diverse diluizioni

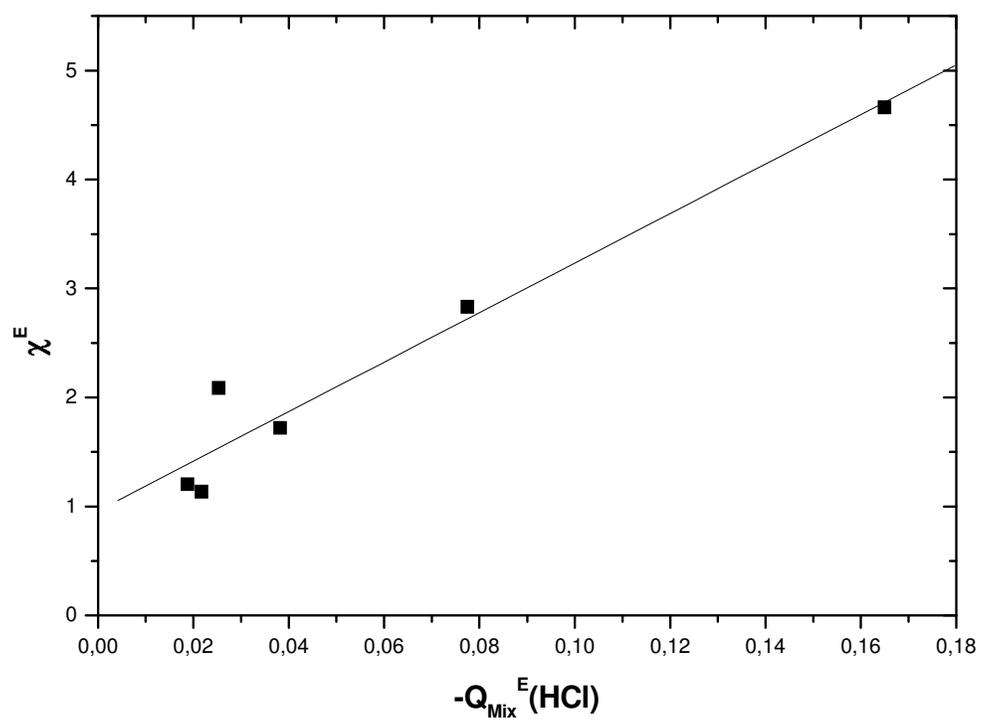
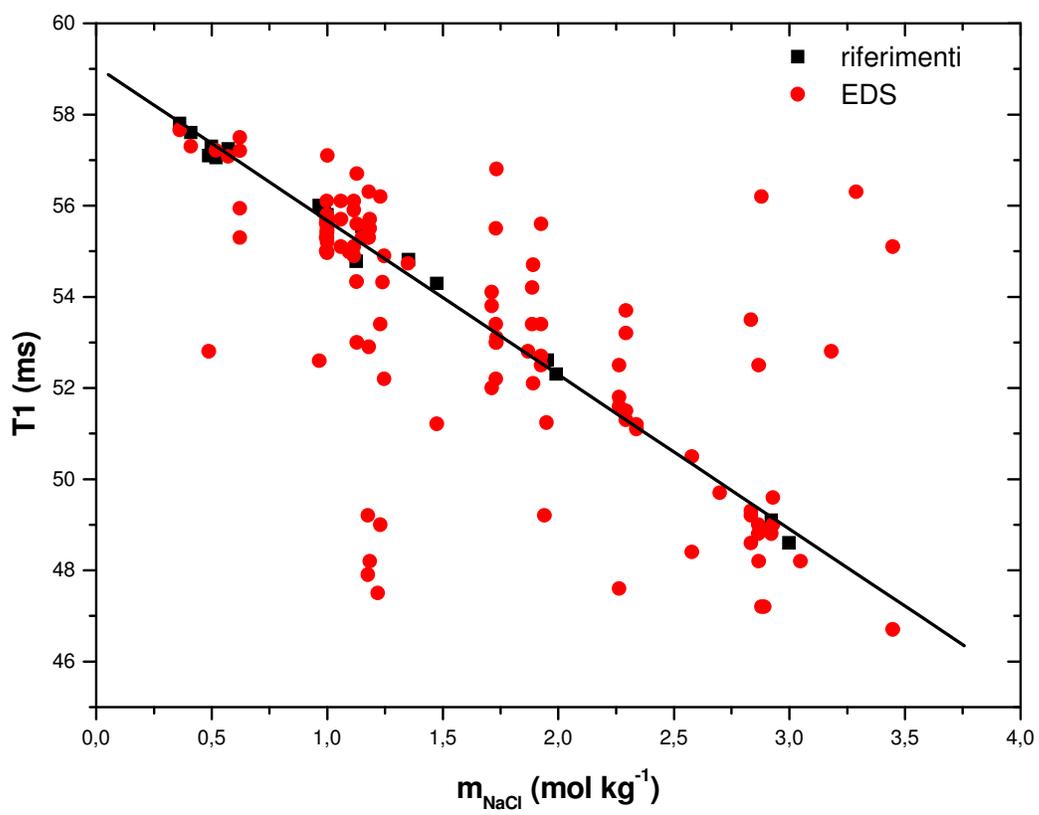


Figura 6.30 – conducibilità eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con HCl 0.01 a diverse diluizioni



V PARTE:

DISCUSSIONE

E

CONCLUSIONI

Capitolo 7

Discussione e conclusioni

7.1 -Misure conduttimetriche

Tutti i campioni, studiati in questo lavoro di tesi, sono stati oggetto di misure di conducibilità elettrica specifica, a 25°C. In particolare nelle tabelle 2-10 sono riportati i valori della conducibilità eccesso relativi alle nove preparazioni descritte nel capitolo precedente, mentre nel grafico in figura 7.1 e nella tabella 41 sono mostrati i dati di conducibilità elettrica di *EDS* a diverse concentrazioni *NaHCO₃* confrontati con soluzioni di bicarbonato di sodio alla stessa concentrazione.

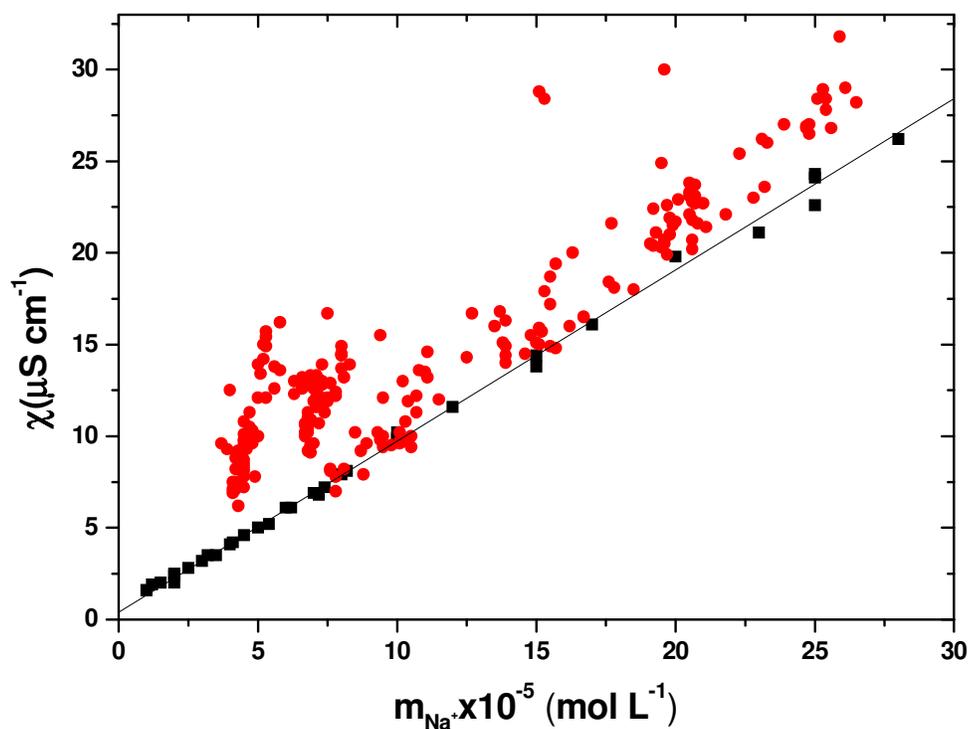


Figura 7.1. Confronto tra la conducibilità elettrica specifica di campioni, a diverse concentrazioni di Na^+ (●) e la conducibilità di $NaHCO_3$ (■), in funzione della concentrazione molale di Na^+

Tabella 41 Conducibilità specifiche di EDS a diversi valori della concentrazione di bicarbonato, a 25°C

$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5} \text{ a)}$	$\chi \text{ b)}$	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	χ	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	χ
23,9	27,0	20,6	22,8	4,5	7,2
26,1	29,0	20,0	21,7	5,0	10,0
25,4	28,4	21,1	21,4	4,6	10,1
26,5	28,2	19,1	20,5	4,5	8,1
24,8	26,5	20,5	23,8	4,8	10,3
23,1	26,2	21,0	22,7	4,2	9,1
23,2	23,6	19,8	21,9	4,1	7,1
25,3	28,9	20,8	21,6	4,2	8,8
25,1	28,4	6,7	10,7	4,3	9,2
24,7	26,9	6,9	10,9	4,2	8,2
25,4	27,8	7,4	11,3	4,5	9,4
25,6	26,8	4,3	6,2	5,2	14,2
24,7	26,8	5,6	12,6	4,5	9,5
24,8	27,0	4,5	7,8	4,5	9,7
19,5	24,9	4,7	10,5	5,2	15
20,6	23,2	4,9	7,8	4,6	9,3
7,1	12,0	5,8	13,6	4,5	10,1
20,7	22,7	5,3	14,9	4,1	7,5
19,6	20,7	4,8	9,6	4,5	10,8
19,9	21,5	4,5	8,5	4,1	6,9
19,2	20,4	4,2	7,5	4,2	7,1
20,7	23,1	8,0	14,4	4,5	9,8
19,8	21,0	4,4	8,6	4,7	10,3
20,6	20,7	5,3	12,1	4,7	11,3
19,5	20,3	5,3	15,7	4,3	8,2
20,5	23,1	5,6	13,8	5,0	13,9
20,5	22,1	5,0	12,1	7,5	12,1
20,1	22,9	5,8	16,2	6,8	10,2
20,6	21,8	4,5	8,3	7,2	10,7
19,3	21,1	4,8	10,0	7,6	12,9
20,5	23,3	4,3	7,4	6,7	10,2
20,7	23	6,7	10,6	7,2	12,2
20,7	23,7	5,1	13,4	6,9	10,9
19,7	22,6	4,3	7,5	6,8	10,6
19,6	20,5	4,5	8,7	7,1	11,6
19,2	22,4	3,9	9,3	6,8	11,0
7,1	11,6	10,1	9,7	7,3	13,9
8,0	14,9	9,8	9,5	6,6	13,1
6,8	11,3	10,5	10,0	4,0	12,5
7,1	11,7	13,9	16,3	10,4	11,9
8,0	13,7	9,5	12,1	3,7	9,6
8,0	14,5	13,9	14,9	6,7	10,0
7,1	12,1	14,8	15,5	10,7	12,2
9,4	15,5	17,8	18,1	6,6	12,6
6,9	9,1	16,3	20,0	6,3	13,0
6,8	9,2	15,1	15,9	6,9	13,3
16,7	16,5	19,6	30,0	8,9	9,6
13,9	14,4	15,7	14,8	6,6	13,2
20,6	20,2	11,1	14,6	6,3	12,3
8,1	13,2	10,1	9,6	13,9	14,0
7,2	13,1	10,2	9,7	15,5	14,9
15,1	28,8	15,2	15,7	13,8	15,1
8,3	13,9	21,8	22,1	17,6	18,4
15,5	18,7	10,5	9,4	15,1	15,0

a) concentrazione molale di bicarbonato di sodio in mol L⁻¹, b) conducibilità elettrica specifica misurata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 41(continuo) Conducibilità specifiche di EDS a diversi valori della concentrazione di bicarbonato, a 25°C

$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$ ^{a)}	χ ^{b)}	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	χ	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	χ
7,5	11,9	10,7	11,3	14,6	14,5
7,5	16,7	10,8	13,6	15,7	19,4
13,5	16,0	10,2	13,0	11,1	13,2
22,8	23,0	7,3	13,0	16,2	16,0
10,3	10,8	7,0	12,6	7,3	13,9
6,9	9,5	7,2	11,7	6,6	13,1
15,3	28,4	7,1	11,7	4,0	12,5
15,5	17,2	7,1	13,3	15,3	17,9
10,1	10,2	7,3	12,8	3,7	9,6
25,9	31,8	6,9	13,0	6,7	10,0
13,7	16,8	7,8	12,2	22,3	25,4
7,0	9,6	7,2	11,8	6,6	12,6
10,4	9,7	7,0	11,9	6,3	13,0
12,5	14,3	9,3	10,2	7,8	7,8
9,5	9,4	8,7	9,2	8,1	8,2
9,4	9,8	7,8	7,0	9,5	10,0
12,7	16,7	12,5	14,3	11,5	12,0
7,6	8,1	17,7	21,6	8,8	7,9
10,4	11,9	13,9	16,3	7,6	8,2
10,4	9,8	7,8	12,4	6,9	13,3

a) concentrazione molale di bicarbonato di sodio in mol L⁻¹, b) conducibilità elettrica specifica misurata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tali misure evidenziano valori della conducibilità elettrica specifica sistematicamente maggiori rispetto a quelli che caratterizzano soluzioni aventi la stessa concentrazione di impurezze.

Inoltre, sempre dallo stesso grafico si osserva l'esistenza di un intervallo di concentrazione, $5 \times 10^{-5} \div 10 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, di Na⁺, in cui il comportamento conduttimetrico dei campioni si discosta in maggior modo da quello del bicarbonato.

Il comportamento delle EDS è discusso in base al contenuto di sodio determinato sperimentalmente all'assorbimento atomico, come descritto nel paragrafo 5.4.1. Da questa analisi è emerso che la presenza di bicarbonato di sodio in soluzione non è in grado di spiegare l'aumento di conducibilità dei campioni sotto esame. Inoltre il valore dell'eccesso conduttimetrico, ricavato dalle misure sperimentali, è dello stesso ordine di grandezza della conducibilità derivante dalla presenza del bicarbonato di sodio in soluzione, e quindi decisamente misurabile.

Una possibile chiave interpretativa del fenomeno è da ricercarsi in un'ipotetica maggiore strutturazione del solvente acqua, nelle EDS, rispetto ad un solvente non trattato, e cioè che non abbia subito la procedura iterativa di diluizioni e successive succussioni.

Una maggiore strutturazione del solvente potrebbe corrispondere ad un aumento del numero e/o dell'energia dei legami idrogeno che tengono insieme le molecole d'acqua allo stato liquido. In acqua, l'elevata mobilità degli ioni H⁺ e OH⁻, che si muovono sotto l'azione di un gradiente di

potenziale elettrico, è spiegata attraverso il meccanismo a salti proposto da Grotthus e descritto nel dettaglio nel paragrafo 5.2.1.

Le migrazioni degli ioni risultano essere fortemente associate ai *clusters* di legami idrogeno. *Clusters* caratterizzati da legami idrogeno forti rendono più veloce la migrazione. Legami idrogeno forti riducono la distanza $O...O$, facilitando, così, l'ulteriore avvicinamento richiesto per il trasferimento protonico.

Essendo il meccanismo di trasporto descritto favorito da un ordine maggiore nella struttura del solvente, ottenuto in seguito ad una riorganizzazione dei legami idrogeno, si avrebbe di conseguenza un valore più elevato della conducibilità specifica, rispetto a quello aspettato in base al contenuto di impurezze dovute al rilascio del vetro.

A questo punto della trattazione si rende necessaria un'analisi qualitativa sulle variabili che influenzano, irreversibilmente, il quadro termodinamico delle *EDS*.

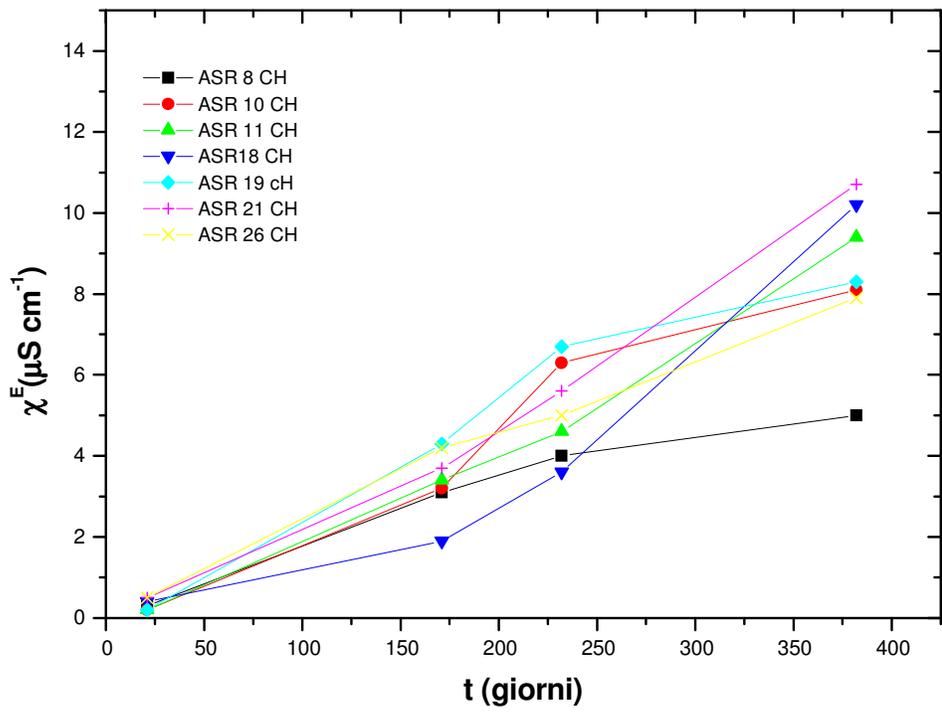
In precedenti lavori [32-34] si è mostrato che i fattori indispensabili, ai fini della differenziazione delle *EDS* da soluzioni che non abbiano subito la procedura di preparazione sono:

- ✗ Natura del soluto
- ✗ Il grado di diluizione
- ✗ Presenza di elettroliti
- ✗ Modalità di dinamizzazione
- ✗ Età dei campioni

Un sistema *multivariabile*, così come si presenta una soluzione estremamente diluita, può essere definito come un sistema complesso e non trattabile con gli strumenti messi a disposizione dalla termodinamica classica.

Nello specifico, il parametro maggiormente indicativo di quanto detto, è l'età dei campioni che ha stimolato particolarmente l'interesse di questa ricerca in tale ambito.

Tutti i campioni sono stati conservati e periodicamente sottoposti a misure di conducibilità elettrica e assorbimento atomico fino ad esaurimento (dovuto all'utilizzo di tecniche di misura distruttive quali la potenziometria, la calorimetria e l'assorbimento atomico). I valori dell'eccesso conduttimetrico calcolato dalla (6.1) in funzione del tempo, sono riportati nelle tabelle 2-10 e nei grafici 7.2 e 7.3, in cui è mostrata l'evoluzione temporale di alcuni campioni appartenenti alle preparazioni descritte.



Figura

7.2 Conducibilità eccesso ($\mu\text{S cm}^{-1}$) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella A.

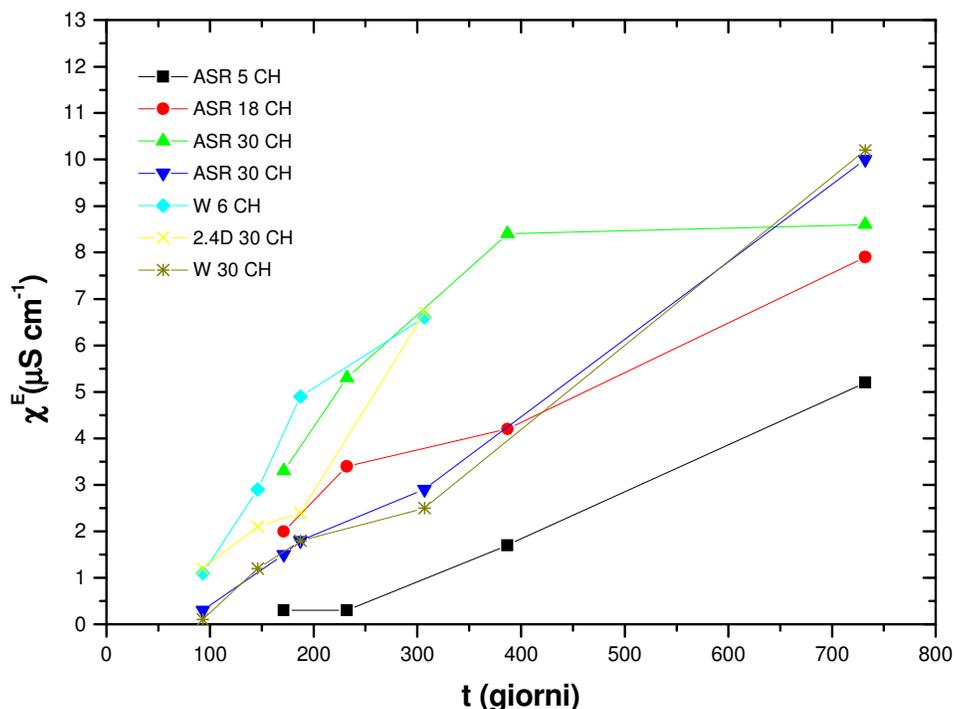


Figura 7.3 Conduttività eccesso ($\mu\text{S cm}^{-1}$) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella B.

La variazione nel tempo di questo parametro chimico-fisico e in particolare il continuo incremento dello stesso, è indice del fatto che non solo la procedura di preparazione delle *EDS*, ed in particolare la succussione, è in grado di modificare la struttura sovramolecolare dell'acqua attraverso legami idrogeno, ma che questa sia in continua evoluzione nel tempo.

Il ruolo assunto dal tempo come parametro decisivo ai fini della caratterizzazione di questi sistemi, ha spinto la ricerca in questo campo a volgere la sua attenzione verso un differente approccio chimico-fisico al problema e cioè quello confacente ai sistemi lontani dall'equilibrio.

A tal proposito, si è deciso, in prima battuta, di imporre alle soluzioni estremamente diluite, perturbazioni di varia natura, allo scopo di monitorare il comportamento assunto.

La natura delle perturbazioni imposte al sistema è stata scelta a scopo puramente investigativo. Esse possono essere elencate come segue.

- ✓ Aggiunta di NaCl solido alle soluzioni estremamente diluite allo scopo di eseguire misure conduttometriche e potenziometriche al variare della concentrazione del sale come descritto nel paragrafo 6.3.2 e 6.4.2.

- ✓ Diluizione delle EDS per aggiunta di acqua bidistillata senza successiva successione, in vari rapporti di diluizione e misure delle grandezze eccesso nel tempo (paragrafo 6.3.3)
- ✓ Diluizione delle EDS a forza ionica costante, variando il rapporto volumetrico ottenibile dalla 6.6, per addizione di soluzioni di bicarbonato di sodio della stessa concentrazione del campione come descritto nel paragrafo 6.3.3.

I risultati, riportati nelle tabelle 11-14 e nei grafici 7.4 e 7.5, mostrano le risposte, di diverse EDS, che a partire da determinate condizioni iniziali (età del campione, conducibilità iniziale e composizione iniziale) sono state oggetto di misure di titolazioni conduttimetriche, impiegando come agente titolante, cloruro di sodio solido. Nelle tabelle 44-65 dell'allegato "A", sono riportati i dati relativi alle titolazioni conduttimetriche condotte sulle EDS.

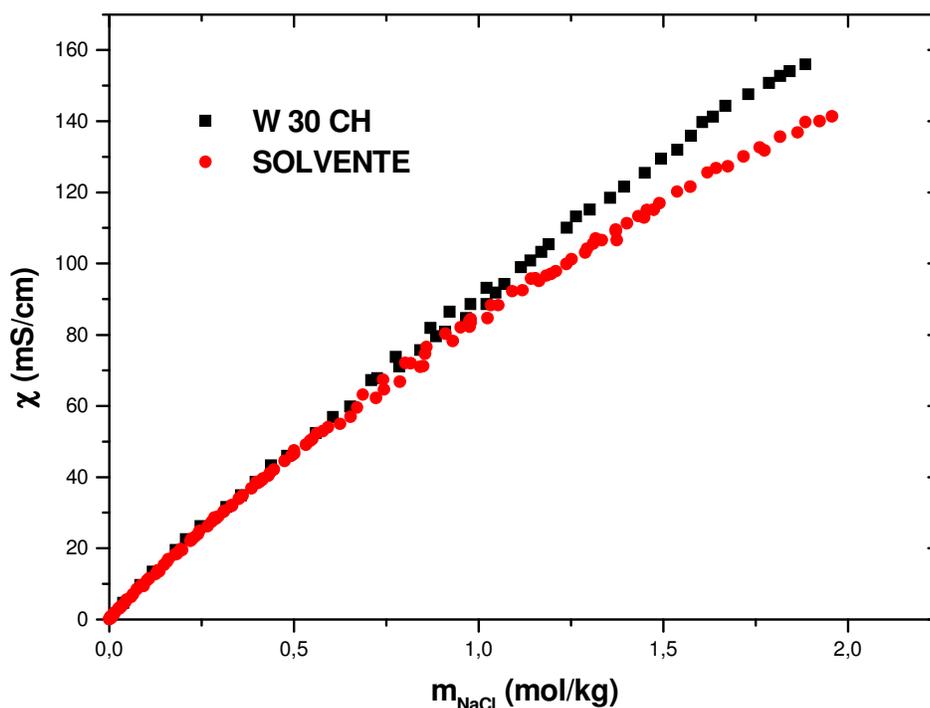


Figura 7.4 Conducibilità specifica (mS/cm) del campione W 12 CH (età: 483 gg; solvente: NaHCO_3 7.5×10^{-5} m [mol kg^{-1}]) vs concentrazione di NaCl (mol kg^{-1}), a 25°C

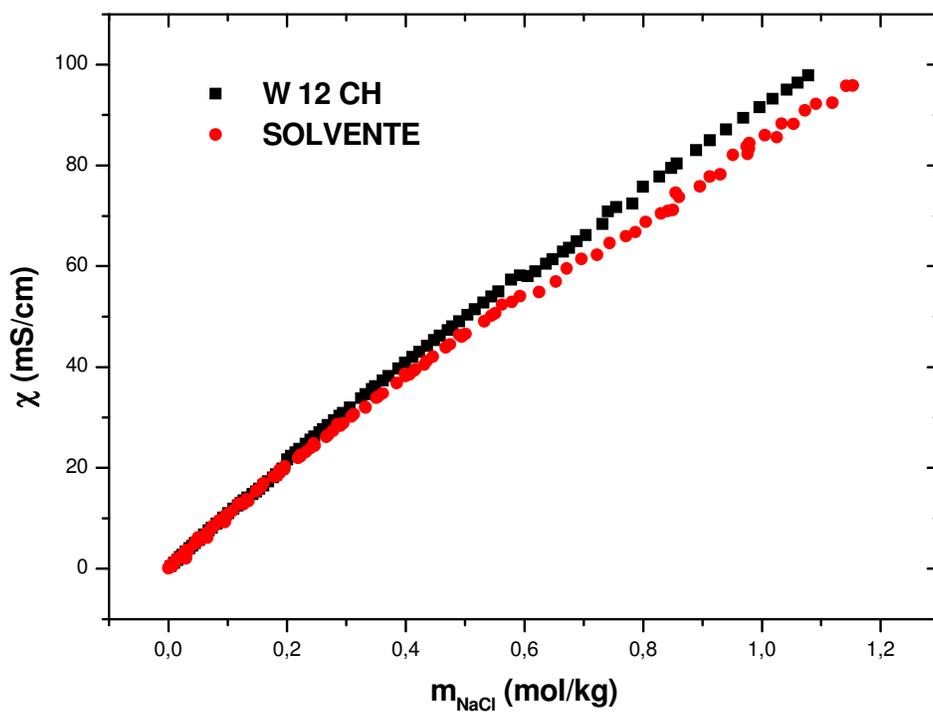


Figura 7.5 Conducibilità specifica (mS/cm) del campione W 12 CH (età: 453 gg; solvente: NaHCO_3 7.5×10^{-5} m[mol kg $^{-1}$]) vs concentrazione di NaCl (mol kg $^{-1}$), a 25°C.

E' evidente, dai grafici 7.5 e dalla tabella 13, che il comportamento assunto dai campioni in seguito all'aggiunta del sale è in alcuni casi nettamente differente da quello che si rileva quando è l'acqua ad essere titolata con *NaCl*, e ciò si verifica in particolari intervalli di concentrazione. La tabella 13 è stata costruita sfruttando l'equazione (6.2) nel paragrafo 6.3.2.

Tabella 13 Misure di conducibilità elettrica di EDS al variare della forza ionica, a 25 °C

Sistema	Età	$M^1 \times 10^{-5}$	$\chi^2 \times 10^{-3}$	I^3	a^4	b^5	$q^6 \times 10^{-3}$
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-1	-16.9±0.6	101.3±0.5	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-1.4	-15.9±0.4	100.9±0.4	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-2	-13.7±0.2	98.9±0.3	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-2.3	-13.6±0.2	98.9±0.3	0
solvente		7.5	7.5±0.1	0-0.5	-30.7±1.4	107.6±0.4	0
solvente		7.5	7.5 ±0.1	0-3.3	-11.6±0.1	96.5±0.2	0
W 9 CH	449	7.5	11.4±0.1	0-1.4	-18.8±0.7	102.3±0.6	4.1
W 12 CH	453	7.5	9.7±0.1	0-1	-16.7±0.5	107.9±0.4	2.4
W 12 CH	456	7.5	13.2±0.1	0-2.3	-12.3±0.4	97.3±0.8	5.9
2.4 D 9CH	466	10.0	9.6±0.1	0-3.3	-11.3±0.3	97.4±0.8	0
ASR 6 CH	559	5.0	10.6±0.1	0-3.3	-10.4±0.4	92.7±0.2	5.0
ASR 30 CH	496	7.5	13.2±0.1	0-3.3	-11.4±0.3	97.5±0.9	5.9
W 12 CH	483	7.5	13.1±0.1	0-2	-7.7±0.5	98.1±0.8	5.8
W 30 CH	484	7.5	10.5±0.1	0-2.3	-6.3±1.5	78.8±0.3	3.2
W 30 CH	498	7.5	10.8±0.1	0-2	-13.5±0.6	99.1±1.0	3.5
ASR 30 CH	522	7.5	13.5±0.1	0-0.5	-36.5±1.3	108.1±0.4	6.2
W 9 CH	394	6.0	10.2±0.1	0-2.3	-12.3±0.6	96.8±1.0	4.2
W 9 CH	404	8.5	11.2±0.1	0-2	-12.6±0.8	97.0±1.2	2.7
W 3CH	506	10.0	16.3±0.1	0-1.4	-17.1±0.7	103.8±0.7	6.3
W 3 CH	464	1.0	9.9±0.1	0-2.3	-12.8±0.6	99.5±0.9	8.9
W 30 CH	435	6.0	21.7±0.1	0-3.3	-10.1±0.4	92.1±1.0	15.7
ASR 21 CH	628	5.0	16.0±0.1	0-2.5	-11.9±0.4	95.8±0.8	11.0
W 9 CH	538	7.5	12.5±0.1	0-2.2	-13.7±0.7	98.9±1.1	5.0
W 30 CH	534	7.5	11.3±0.1	0-2.2	-11.5±0.8	95.8±1.4	3.8
W 30 CH	538	7.5	13.1±0.1	0-2.2	-11.3±1.0	93.6±1.6	5.6
W 30 CH	539	10.0	10.7±0.1	0-2.3	-11.8±0.9	93.7±1.6	7.0
W 30 CH	443	6.0	6.2±0.1	0-3.3	-9.4±0.6	89.5±1.5	0
W 12 CH	529	10.0	13.0±0.1	0-2.3	-12.5±0.5	97.1±1.0	3.0

¹Concentrazione del solvente NaHCO₃, utilizzato per la preparazione m (mol/L)

²Conducibilità iniziale prima dell'aggiunta di NaCl a 25 ° C (mS/cm)

³Intervallo di concentrazione di NaCl m (mol kg⁻¹)

⁴Coefficiente di c²

⁵Coefficiente di c

⁶Conducibilità eccesso a 25 ° C (mS/cm) rispetto al solvente di riferimento

Ciò evidenzia che esiste un range di concentrazioni in cui il fenomeno è amplificato, compreso tra 0.5 e 2.0 m (mol kg⁻¹).

Si è cercato, inoltre, di stabilire una relazione tra l'età dei campioni e i parametri caratteristici del fenomeno e cioè quelli relativi alla polinomiale descrittiva. Sembrerebbe che i campioni più vecchi siano in grado di evidenziare in misura maggiore il fenomeno di discostamento dal comportamento in acqua, durante la titolazione.

Oltre a misure conduttimetriche su campioni tal quali e ad alta forza ionica variabile sono state eseguite misure di conducibilità elettrica a bassa forza ionica, sia variabile che costante. La concentrazione di impurezze nei campioni è stata variata attraverso la procedura della semplice diluizione con acqua bidistillata descritta nel paragrafo 6.3.3.

La tabella 15 mostra i valori del parametro b , la concentrazione di sodio iniziale, la conducibilità eccesso iniziale e i valori di conducibilità di ciascuna diluizione.

Tabella15 Conducibilità elettrica (χ) e conducibilità eccesso iniziale (χ_i^E) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r), a 25°C

Sistema					χ_i^1								
H ₂ O					1.2±0.2 ²⁾								
Sistema	b	χ_i	$m_{Na^+}^i$ (10 ⁵)	$\chi_i^{E(3)}$	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)	χ (r)
W 30CH	0.58±0.03	11.0	8.0	4.4	6.0 (.5)	4.2 (.3)	3.0 (.24)	2.7 (.19)	1.9 (.12)				
2,4D 9 CH	0.84±0.04	15.0	8.1	7.2	6.8 (.4)	4.6 (.3)	3.2 (.24)	3.0 (.19)	1.7 (.12)				
MIX 1 ^(a)	1.24±0.04	15.0	6.6	8.5	7.0 (.5)	4.7 (.3)	4.0 (.24)	3.0 (.19)					
MIX 2 ^(b)	1.4±0.1	15.0	6.8	8.4	8.8 (.5)	5.8 (.3)	5.0 (.24)	4.4 (.19)	3.4 (.12)				
MIX 3 ^(c)	0.79±0.06	11.3	6.5	4.7	6.3 (.5)	4.5 (.3)	3.6 (.24)	2.7 (.19)	2.3 (.12)				
MIX 4 ^(d)	1.3±0.1	14.6	6.8	7.6	8.6 (.5)	6.0 (.3)	4.5 (.24)	3.9 (.19)	2.7 (.11)				
MIX 5 ^(e)	0.92±0.03	22.1	12	10.6	12 (.5)	7.8 (.3)	5.3 (.24)	4.7 (.19)	2.2 (.08)				
MIX 6 ^(f)	1.0±0.1	8.9	4.8	4.1	4.6 (.5)	3.7 (.3)	3.2 (.25)	3.4 (.20)	1.9 (.11)				
MIX 7 ^(g)	1.16±0.09	17.0	10	10.4	9.0 (.5)	7.0 (.3)	6.1 (.25)	5.3 (.20)	4.2 (.17)	3.1 (.14)	2.8 (.10)	1.9 (.08)	
AM 6 CH	1.33±0.02	15.3	6.7	8.7	8.0 (.5)	5.6 (.3)	3.9 (.25)	3.0 (.20)	2.5 (.14)	2.3 (.11)	2.0 (.10)		
AM 12 CH	0.80±0.04	12.3	6.7	5.8	5.6 (.5)	4.0 (.3)	2.5 (.25)	2.6 (.20)	2.2 (.17)	2.1 (.14)	2.0 (.12)	1.7 (.11)	1.5 (.1)
MIX 8 ^(h)	1.34±0.04	16.0	6.7	9.4	7.8 (.5)	4.5 (.3)	3.5 (.25)	3.1 (.20)	2.6 (.17)	2.5 (.14)	2.3 (.12)	2.2 (.11)	2.2 (.1)
ASR 9 DH	0.78±0.02	10.1	5.9	4.3	7.1 (.67)	5.7 (.5)	4.4 (.4)	3.7 (.33)	3.5 (.29)	3.0 (.25)	2.6 (.22)	2.2 (.20)	1.8 (.17)
ASR 14DH	1.69±0.02	12.6	4.8	7.8	8.9 (.67)	6.8 (.5)	5.5 (.4)	4.6 (.33)	4.0 (.29)	3.5 (.25)	3.2 (.22)	3.0 (.20)	2.6 (.18)
ASR 23DH	0.90±0.02	12.3	6.7	5.8	8.6 (.67)	6.6 (.5)	5.3 (.4)	4.5 (.33)	3.8 (.29)	3.5 (.25)	3.1 (.22)	2.8 (.20)	2.7 (.18)
ASR 19DH	0.70±0.01	13.0	8.0	5.2	9.2 (.67)	7.0 (.5)	5.6 (.4)	4.7 (.33)	4.1 (.29)	3.6 (.25)	3.2 (.22)	2.9 (.20)	2.8 (.18)
MIX 9 ⁽ⁱ⁾	1.25±0.02	11.8	5.4	6.5	8.3 (.67)	6.3 (.5)	5.4 (.4)	4.3 (.33)	3.6 (.29)	3.2 (.25)	3.0 (.22)	2.7 (.20)	2.2 (.18)
MIX 10 ^(j)	0.83±0.02	12.3	7.0	5.5	8.6 (.67)	6.6 (.5)	5.4 (.4)	4.5 (.33)	4.0 (.29)	3.5 (.25)	3.0 (.22)	3.1 (.20)	2.6 (.18)

¹⁾conducibilità elettrica in μScm^{-1} . ²⁾Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata... ³⁾ Conducibilità eccesso (in μScm^{-1}), definita come la differenza tra la conducibilità di EDS e quella del solvente utilizzato per la preparazione. ^{a)} Mix 1, ottenuto dal mescolamento: ASR 11CH, ASR 17 CH, ASR 30 CH; ^{b)} Mix 2, ottenuto dal mescolamento: ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; ^{c)} Mix 3, ottenuto dal mescolamento: ASR 14CH, ASR 3CH; ^{d)} Mix 4, ottenuto dal mescolamento: ASR 20CH, ASR 16CH; ^{e)} Mix 5, ottenuto dal mescolamento: W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30 CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; ^{f)} Mix 6, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 3CH, ASR 30 CH; ^{g)} Mix 7, ottenuto dal mescolamento: W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 6 CH, W 6 CH, ASR 24CH, ASR 12CH; ^{h)} Mix 8, ottenuto dal mescolamento: AM 6CH, AM 10CH; ⁱ⁾ Mix 9, ottenuto dal mescolamento: ASR 12CH, ASR 9CH; ^{j)} Mix 10, ottenuto dal mescolamento: ASR 9 DH, ASR 19 DH.

Il parametro b [131] è stato ricavato sperimentalmente dalla relazione (6.5):

$$\chi^E = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{chem}} = b \cdot m_{Na^+}^f = b \cdot m_{Na^+}^i \cdot r$$

Dalla tabella 15 si osserva che i valori di b così determinati, sono dello stesso ordine di grandezza della pendenza della retta, che interpola i dati della conducibilità elettrica di NaHCO_3 , (tabella 1, figura 6.6) in funzione della concentrazione, $m_{Na^+}^f$:

$$(7.1) \quad \chi_{\text{exp}}^{\text{NaHCO}_3} = c + a \cdot m_{Na^+}^f$$

Dove $c=0.29\pm0.17$ e $a =0.932\pm0.003$ [131]. Da ciò deriva che b è un parametro in grado di fornire indicazioni sull'entità del contributo omeopatico alla conducibilità elettrica delle soluzioni.

Anche i valori delle conducibilità elettriche iniziali sono dello stesso ordine di grandezza di quelle del bicarbonato. E' visibile dai dati che, in linea di massima, ad un valore più alto della conducibilità elettrica iniziale, corrisponde un valore più alto del parametro b . Per quanto detto precedentemente, un elevato eccesso conduttimetrico è in genere relativo ad un campione vecchio, di conseguenza, sembrerebbe che b sia anch'esso dipendente dal tempo. Probabilmente ciò è conseguenza del fatto che un campione più vecchio è più strutturato rispetto ad uno di età inferiore, e ciò favorirebbe il meccanismo di conduzione a salto. In altre parole, il parametro b rappresenta un nuovo modo di caratterizzare un sistema omeopatico.

Meritano particolare attenzione i grafici riportati nelle figure 7.8 e 7.9, in cui sono mostrati gli andamenti delle conducibilità eccesso di campioni sottoposti alla semplice diluizione con acqua bidistillata, rispettivamente, in funzione del tempo e del rapporto di diluizione ($r = m_{Na^+}^f / m_{Na^+}^i$).

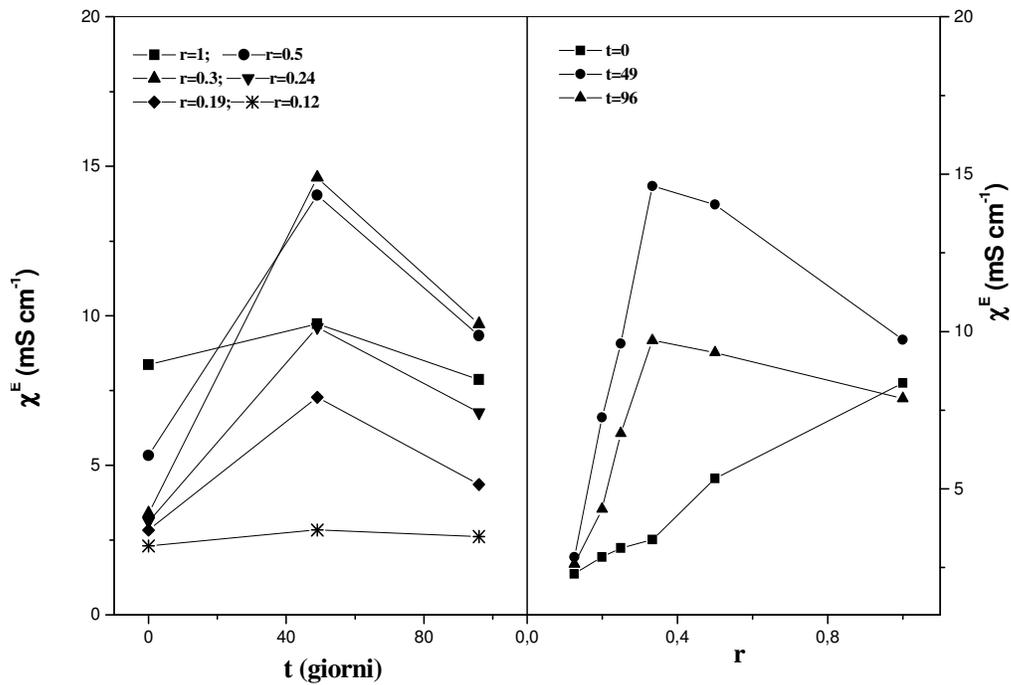


Figura 7.8 – conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp., per il campione Mix 2

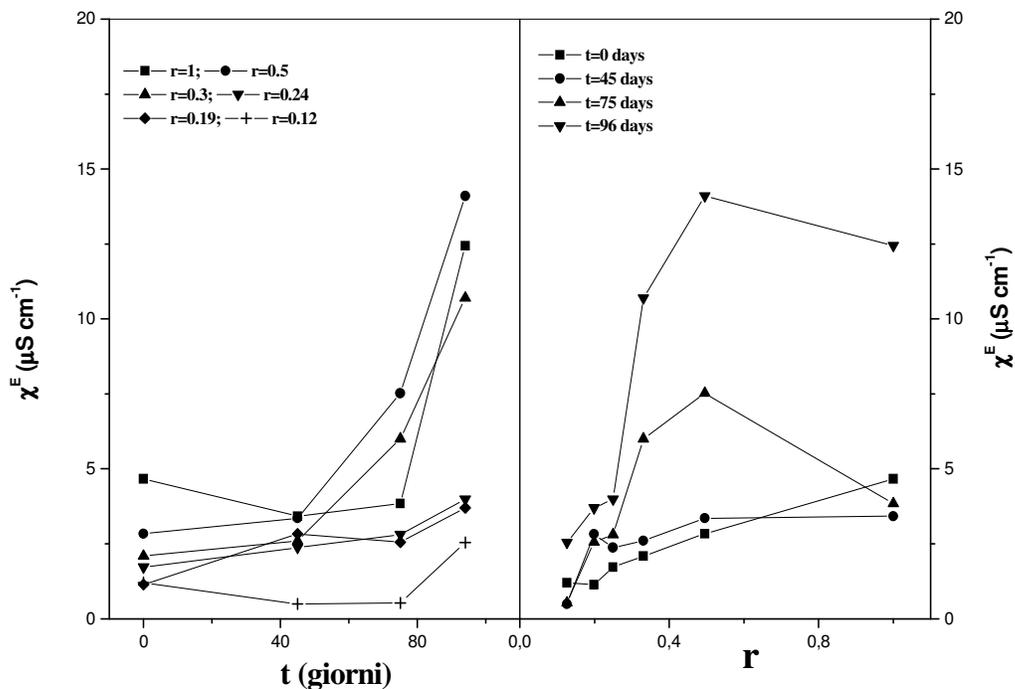


Figura 7.9- conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp, per il campione Mix 3

Tutti i campioni nei grafici dell'eccesso in funzione di r , esibiscono un massimo e nei grafici dell'eccesso in funzione del tempo presentano una crescita o un massimo.

La presenza di un massimo nell'evoluzione temporale dell'eccesso conduttimetrico e nell'andamento in funzione del rapporto di diluizione, si prospetta come un nuovo fenomeno, tanto interessante quanto anomalo, e comunque caratteristico di sistemi complessi in condizioni di non equilibrio ai quali le *EDS* possono essere assimilate.

Vale la pena sottolineare i principali aspetti che emergono da questi risultati:

- Nel grafico rappresentativo dell'eccesso conduttimetrico in funzione del tempo, è riportato anche l'andamento del campione tal quale ($r=1$) e cioè del campione che non ha subito la perturbazione della semplice diluizione con acqua bidistillata.
- Per $t=0$, si ha la correlazione lineare dell'eccesso in funzione del rapporto di diluizione dalla quale è possibile ricavare il valore di b .
- Sempre dallo stesso grafico è possibile osservare come gli andamenti con il tempo, pur partendo da condizioni iniziali “sfavorite” caratterizzate da valori di eccesso conduttimetrico iniziale più basso, a parità di tempo, presentano valori di conducibilità

eccesso più elevati, e massimi più alti. Questo comportamento può essere classificato come “costruttivo”, poiché sembrerebbe che il tipo di perturbazione imposta al sistema acceleri la cinetica di evoluzione del parametro chimico-fisico.

- Tali variazioni, anomale per la termodinamica dei sistemi vicini all'equilibrio, sono da attribuire a variazioni del numero e/o della forma e/o delle dimensioni degli aggregati molecolari presenti nelle *EDS* e che essi influenzino il meccanismo a salto degli ioni H^+ e OH^- .
- E' doveroso osservare che la presenza di un massimo esclude, con certezza, l'attribuzione dell'eccesso di conducibilità alla presenza eventuale di un inquinante derivante dal vetro dei contenitori e non preso in considerazione, in quanto il suo valore con il tempo dovrebbe aumentare o al massimo restare costante.
- Infine, il fatto che tali sistemi presentino un massimo esclude automaticamente la possibilità che l'evoluzione dei parametri chimico-fisici, sia finalizzata alla ricerca di un minimo energetico.

Per quanto esposto ne viene di conseguenza, il collocamento degli stessi nell'ambito dei sistemi lontani dall'equilibrio. In particolare le *EDS* si comportano come sistemi complessi in grado di auto-organizzarsi se sottoposti a perturbazioni di vario genere e natura, evolvendo alla ricerca di un nuovo stato ordinato corrispondente ad un minimo di entropia del sistema.

In particolare, si può assumere che le alte diluizioni siano in grado di formare strutture dissipative e che il processo di succussione sia in grado di innescare il fenomeno.

Indagini supplementari sono state condotte, su di un numero ristretto di campioni, per verificare l'effetto di variazione delle condizioni iniziali sugli andamenti temporali delle conducibilità eccesso in seguito alla perturbazione della semplice diluizione.

Nei grafici 7.10 e 7.11 sono riportati valori delle conducibilità di un campione che ha subito diluizioni a tempi diversi. Il campione in esame è stato diluito a $t=0$, in diversi rapporti di diluizione aggiungendo acqua, ottenendo l'andamento rettilineo dell'eccesso conduttimetrico con la concentrazione di sodio nella soluzione finale: 7.10 (A) (B) (●) e 7.11 (A) (B) (■).

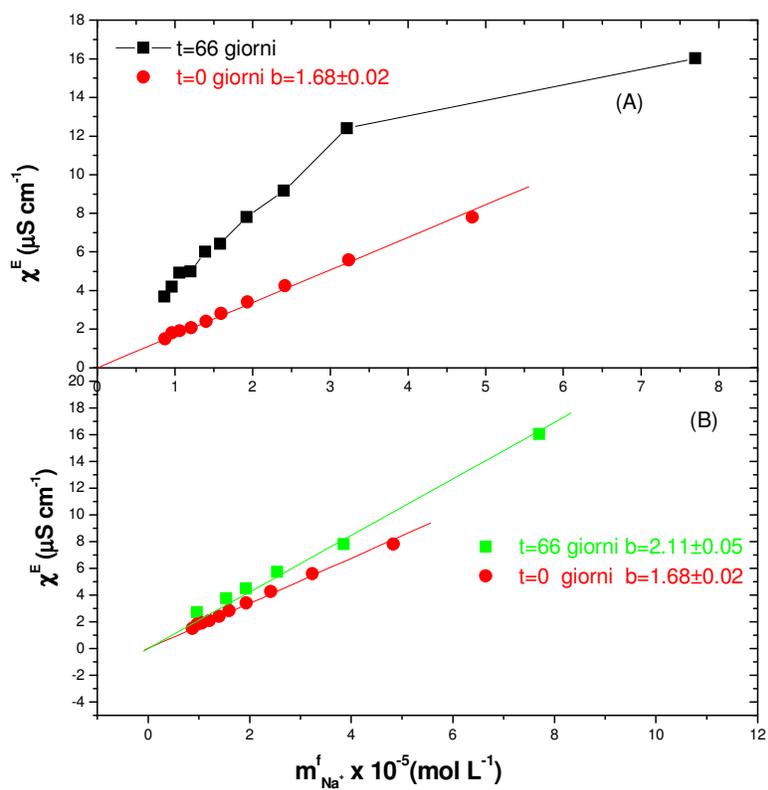


Figura 7.10-Conducibilità eccesso di ASR 14 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio

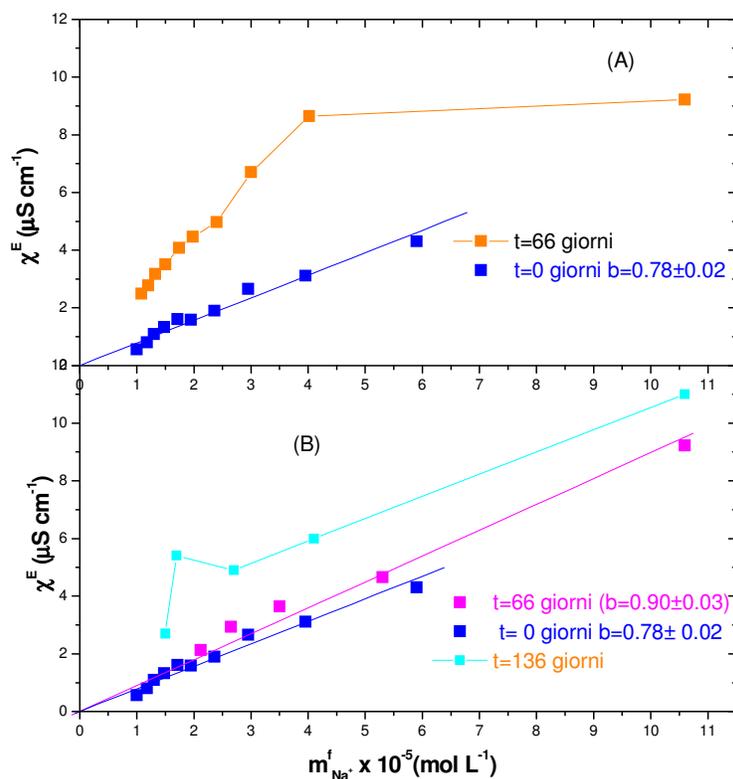


Figura 7.11-Conducibilità eccesso di ASR 9 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio

I campioni ottenuti in seguito alla diluizione sono stati conservati per 66 giorni e misurati nuovamente.

L'andamento è quello mostrato in figura 7.10(A) (■) e 7.11 (A) (■), con evidente perdita della linearità.

Il campione iniziale e cioè quello per il quale $r=1$, è stato diluito con acqua bidistillata in vari rapporti di diluizione dopo essere stato conservato per 66 giorni fornendo nuovamente un andamento rettilineo, figura 7.10 (B) (■) e 7.11 (B) (■), che presenta però, a parità di r , valori di conducibilità eccesso decisamente più bassi rispetto quelli relativi a campioni diluiti e invecchiati per 66 giorni, figura 7.10 (A) (■) e figura 7.11 (A) (■). Se ne deduce che è possibile ottenere una maggiore strutturazione del solvente diluendo una EDS con acqua bidistillata e invecchiando i campioni diluiti, piuttosto che diluendo un campione invecchiato. Inoltre, le diluizioni ottenute dal campione invecchiato, sono state rimisurate dopo 136 giorni e l'andamento ottenuto è quello mostrato in figura 7.11 (B) (■). E' evidente, per quanto mostrato, la dipendenza del comportamento esibito dalle condizioni iniziali.

Misure conduttimetriche sono state eseguite mantenendo costante la forza ionica dei campioni, aggiungendo ad essi solventi di uguale concentrazione di impurezze, in diversi rapporti volumetrici. Lo scopo è stato quello di valutare l'andamento nel tempo della conducibilità eccesso, quando a diluirsi è il solo contributo omeopatico e cioè quello che per ipotesi è dovuto alla presenza di strutture dissipative, le quali si comporterebbero nei confronti del processo di diluizione, allo stesso modo in cui si comporta un qualunque soluto.

Gli andamenti con il tempo e con il rapporto di diluizione dell'eccesso conduttimetrico sono riportati nei grafici di figure 7.12 e 7.13.

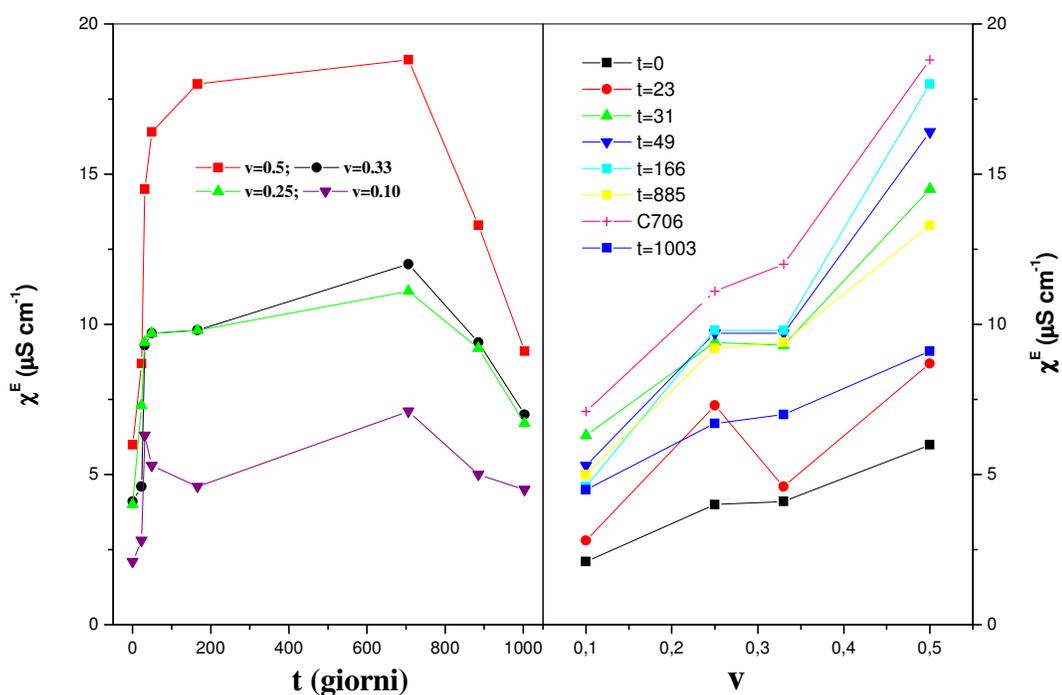


Figura 7.12-Conducibilità eccesso di ASR 19 CH in funzione del tempo a diversi rapporti di volume ($v=V_i/V_f$) ottenuti aggiungendo al campione soluzioni di bicarbonato di sodio a concentrazione nota .

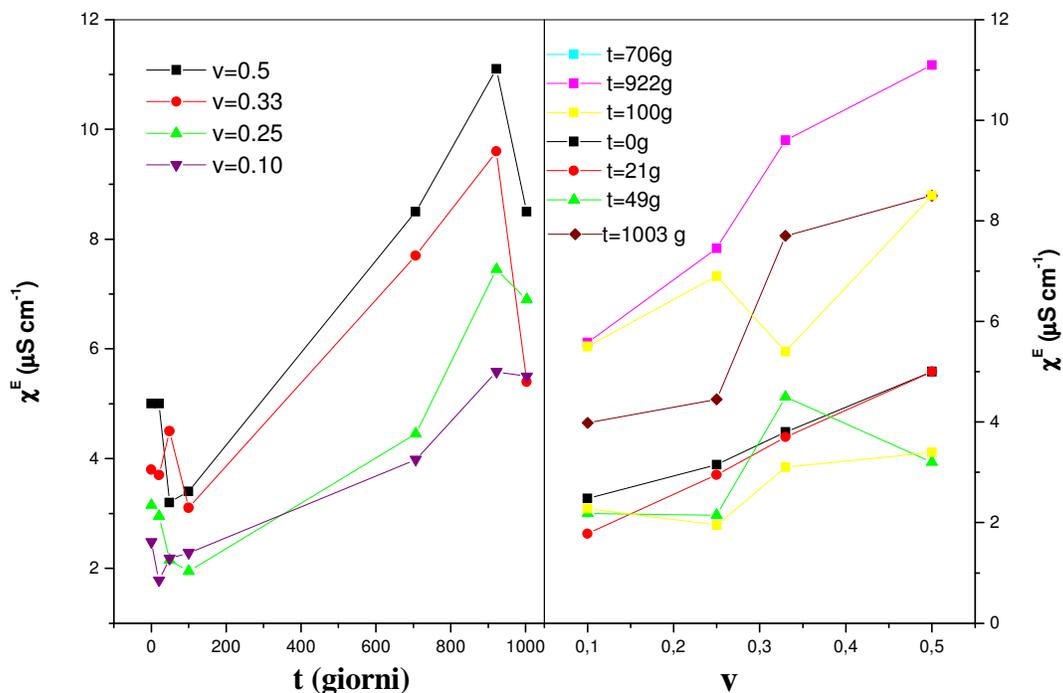


Figura 7.13- Conducibilità eccesso di W 6 CH in funzione del rapporto volumetrico ($v=V_i/V_f$) ottenuto aggiungendo soluzioni di bicarbonato di sodio al concentrazione nota al campione misurate a tempi diversi .

Anche in questo caso è, inequivocabilmente, visibile la presenza del massimo e la tendenza del parametro alla crescita e successiva diminuzione.

7.2 - Misure potenziometriche

Il grafico di figura 7.14 e la tabella 42 mostrano il confronto tra i valori di *pH* delle *EDS* misurati a diverse concentrazioni di sodio, ed il *pH* di soluzioni di $NaHCO_3$, prese come riferimento. E' evidente che i valori di *pH* relativi alle soluzioni estremamente diluite sono tutti al disopra di quelli che ci si aspetterebbe in base al contenuto di impurezze.

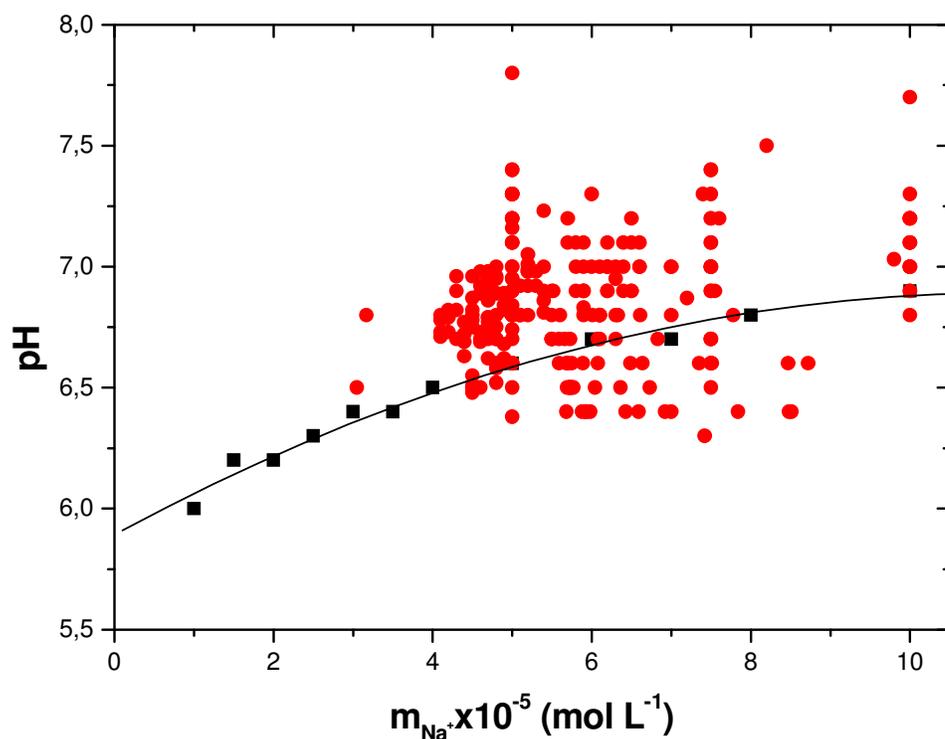


Figura 7.14. Confronto tra il pH di campioni, a diverse concentrazioni di Na^+ (●) e il pH di $NaHCO_3$ (■), in funzione della concentrazione molare di Na^+

Analogamente alla conducibilità, anche per il pH è possibile individuare un range di concentrazione di bicarbonato di sodio, $5 \times 10^{-5} \div 10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, entro il quale, i valori di pH dei campioni si differenziano in misura maggiore rispetto al riferimento.

La differenza tra il valore sperimentale e quello determinato in base al contenuto chimico, è stata attribuita ad una variazione dell'attività del solvente dovuta ad un'ipotizzata diversa organizzazione strutturale del solvente stesso e/o alla variazione dell'attività dello ione H^+ .

Tabella 42 Misure di pH di EDS a diversi valori della concentrazione molale di bicarbonato di sodio, a 25°C

$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$ ^{a)}	pH	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	pH	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	pH
5	6,38	7,5	7,1	4,9	6,89
5	7	7,5	7	4,8	7
5	6,9	7,5	7,3	4,4	6,77
5	7,4	7,5	7,2	4,4	6,69
5	6,7	7,5	7,4	4,1	6,73
5	7,3	10	7	5,2	6,98
5	7,3	10	7	5,2	6,99
5	7,1	10	6,9	4,9	6,68
5	7,3	10	6,8	5,4	7,23
5	7	10	7	4,5	6,48
5	7,3	10	7,2	5	6,74
5	6,8	10	7,1	4,6	6,69
5	7,2	10	7,1	4,5	6,5
5	6,9	10	7,7	4,8	6,52
5	7,8	10	7,3	4,2	6,8
5	7,2	10	7,1	4,1	6,8
5	7,2	10	7	4,2	6,73
5	6,8	10	7,2	4,3	6,82
5	7,3	10	6,9	4,2	6,82
5	6,6	10	6,9	4,5	6,55
5	7,1	10	7	5,2	6,92
5	7,1	10	7,2	4,5	6,8
5	6,6	10	7,1	4,5	6,78
5	6,9	10	7,1	5,2	6,98
5	7,4	10	7,2	4,6	6,73
5	7,2	9,8	7,03	4,5	6,75
7,5	6,5	5,4	6,81	4,1	6,78
7,5	6,9	4,7	6,62	4,5	6,96
7,5	7	4,9	6,62	4,1	6,71
7,5	6,7	4,8	6,58	4,2	6,79
7,5	6,7	4,3	6,96	4,5	6,87
7,5	6,7	5,2	7,05	4,7	6,87
7,5	6,9	4,8	6,96	4,7	6,79
7,5	6,7	4,5	6,82	4,3	6,9
7,5	6,6	4,4	6,72	5	7,16
7,5	6,7	5,9	6,9	8,2	7,5
7,5	6,7	4,6	6,89	6,1	7
7,5	7,2	5,4	6,86	5,5	6,9
7,5	6,6	5	6,84	5,9	6,8
7,5	7	5,3	6,98	5,9	6,8
7,5	7,1	5,1	6,92	5,6	6,8
7,5	7	5,2	7,01	5,8	7,1
7,5	7,4	5,3	6,92	6,2	6,9
7,5	7,1	4,6	6,92	5,8	7
7,5	7,1	4,4	6,63	5,5	6,8

a) concentrazione molale di bicarbonato di sodio mol L⁻¹

Tabella 42 (continuo) Misure di pH di EDS a diversi valori della concentrazione molale di bicarbonato di sodio, a 25°C

$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5} \text{ a)}$	pH	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	pH	$m_{\text{NaHCO}_3} \times 10^{-5}$	pH
6,2	7	6,5	6,9	7,55	6,9
6,6	7	6,6	7,1	8,51	6,4
6	7,3	5	7,1	16,8	6,6
7,4	7,3	6,4	7	6,08	6,7
7,2	6,87	6,1	6,8	6,01	6,8
5,9	6,83	5,9	6,9	3,17	6,8
6,3	6,95	6,1	6,8	6,64	6,6
6,5	6,9	5,9	7,1	8,47	6,6
5,8	6,9	5,4	6,9	6,04	6,5
5,9	6,9	6,4	7,1	6,61	6,8
6,1	6,7	6,5	7,2	7,78	6,8
6,2	7	6,1	6,8	7,35	6,6
6,6	7	6,2	6,9	6,36	6,5
6	7	6,3	6,8	7,84	6,4
7,6	7,2	6,3	7	5,72	6,5
5,5	6,7	6,4	6,9	7	6,8
7	7	7	7	5,88	6,4
6,2	7,1	5	6,95	7,42	6,3
5,9	7	4,8	6,95	6,92	6,4
6,3	6,7	4,7	6,95	5,93	6,4
5,7	6,6	4,8	6,75	5,72	6,5
5,5	6,7	5	6,95	3,05	6,5
5,1	6,8	4,7	6,98	5,75	6,6
5,2	6,8	4,7	6,74	6,73	6,5
5,1	6,8	4,7	6,88	7,51	6,6
5,5	6,7	4,8	6,7	8,48	6,4
5	6,5	4,7	6,98	5,93	6,4
5	6,6	4,9	6,88	5,77	6,5
4,3	6,7	4,9	6,82	5,59	6,7
4,8	6,7	4,9	6,84	6,43	6,4
4,6	6,7	4,7	6,93	5,89	6,6
4,8	6,8	4,7	6,89	6,33	6,8
4,6	6,5	4,7	6,89	6,83	6,7
4,5	6,5	4,8	6,89	6,49	6,6
5,4	7	4,6	6,98	5,68	6,6
4,7	6,7	4,7	6,91	5,98	6,4
4,9	6,6	4,7	6,77	5,68	6,4
5	6,8	4,7	6,79	6,59	6,4
4,8	6,6	4,7	6,86	7	6,4
5	6,8	5,73	6,5	5,66	6,7
5,7	7,2	5,75	6,5	6,08	6,6
5	6,8	5,69	6,5	5,59	6,6
4,8	6,6	5,73	6,7	7,55	6,9
5,7	7,1	5,52	6,9	8,51	6,4
6,5	7,1	8,72	6,6	16,8	6,6

a) concentrazione molale di bicarbonato di sodio mol L⁻¹

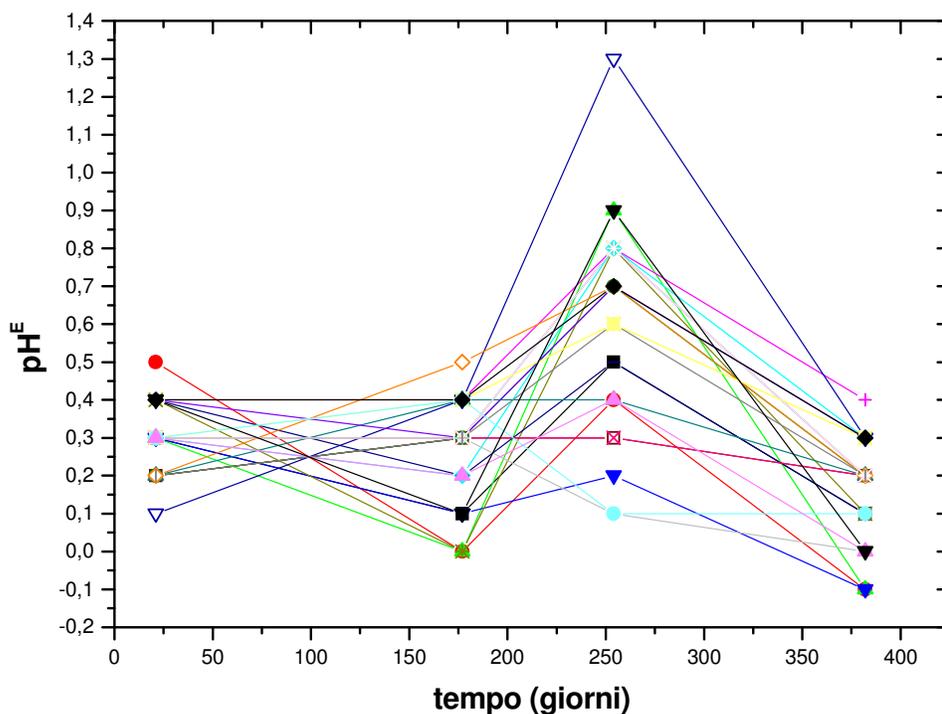
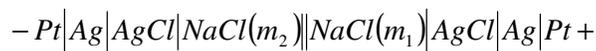


Figura 7.15 Andamento nel tempo dei valori del pH^E , dei campioni relativi alla tabella 41

I valori del pH^E , calcolati in base alla 6.3, in funzione del tempo sono riportati nelle tabelle 20-29. Nello specifico, il grafico di figura 7.15, mostra la tendenza del parametro eccesso, ad assumere il tipico andamento nel tempo con presenza di massimi che caratterizza i sistemi in condizioni di non equilibrio. Anche in questo caso il ruolo del tempo, inteso come età dei campioni, sembra essere determinante ai fini di una possibile interpretazione del fenomeno.

Nella tabella 30 sono riportati i valori della differenza di $f.e.m.$ rinvenuti in seguito ad aggiunte di EDS , a concentrazione nota di $NaCl$, a soluzioni acquose del sale alla stessa concentrazione, raggiunta attraverso la procedura di titolazione potenziometrica eseguita sfruttando la cella galvanica così schematizzata:



In base a quanto descritto nel paragrafo 6.4.2

Tabella 30 Variazioni di f.e.m., a diverse concentrazioni di NaCl, al variare del rapporto volumetrico R., a 25°C

Sistema	Età ¹⁾	m _{NaHCO₃} ²⁾	m _{NaCl} ^{a)}	R ^{b)}	Δ(f.e.m) ^{c),d)}
Mix ^{e)}	300		1,3972	0,49	0,9±0,2
			1,6370	0,47	1,2±0,2
			1,4740	0,52	0,2±0,2
			1,5690	0,46	1,7±0,2
			1,4417	0,59	0,1±0,2
2.4D 30CH	350	8.6x10 ⁻⁵	1,5599	0,35	0,2±0,2
			1,5600	0,57	0,1±0,2
			1,0606	0,53	0,6±0,2
W 12 CH	400	11.0x10 ⁻⁵	1,0604	0,6	0,5±0,2
			1,0108	0,4	1,7±0,2

¹⁾età del campione espressa in giorno, ^{2)a)}concentrazione di NaCl della soluzione test in mol kg⁻¹, ^{b)}rapporto tra il volume di EDS aggiunto e il volume di acqua in cella alla stessa concentrazione, ^{c)} differenza di f.e.m. in mV rilevata dopo l'aggiunta di EDS, ^{d)}

L'andamento lineare del valore di *Y* in funzione della concentrazione di *NaCl* in acqua (paragrafo 5.2.2, *Titolazioni potenziometriche*), ottenuto attraverso titolazioni potenziometriche, è indice del buon funzionamento dello strumento, considerazione supportata anche dal valore del coefficiente di interazione specifico dell'acqua, $\epsilon (Na^+, Cl^-)$, determinato sperimentalmente e pari a 0.05 ± 0.01 , in accordo con il valore di letteratura. Ad una data concentrazione di *NaCl* sono state aggiunte quantità note di soluzioni estremamente diluite alla stessa concentrazione di *NaCl*, facendo variare il valore della *f.e.m.* rilevato dallo strumento che si porta su valori corrispondenti a concentrazioni di *NaCl* in acqua più alti. E' evidente come l'introduzione nel sistema di misura, di una perturbazione quale l'aggiunta di una soluzione costituita da un diverso solvente alla stessa concentrazione della soluzione test, in vari rapporti, scelti unicamente a scopo di indagine preliminare, sia in grado di allontanare definitivamente il sistema dallo stato caratterizzato da quel valore di *f.e.m.* ottenuto prima dell'aggiunta.

Dopo l'addizione, in cella di misura, di una soluzione alla stessa temperatura di lavoro del sistema, esso tende a raggiungere un nuovo stato caratterizzato dalla stessa concentrazione di *NaCl*, ma da un diverso valore di *f.e.m.*, rilevato dallo strumento, indice di una variata attività del solvente conseguente ad una variata natura dello stesso.

Merita di essere sottolineato, il fatto che questi risultati sono esenti da possibili influenze dovute alla presenza in soluzione di sostanze estranee ai processi elettrodici, in quanto le misure di *f.e.m.* di celle galvaniche sono specifiche e sensibili solo alle sostanze coinvolte nelle reazioni agli elettrodi.

7.3 - Misure calorimetriche

Tutte le tecniche sperimentali adoperate in questo lavoro di tesi sono state scelte con l'intento di evidenziare le modifiche strutturali che il solvente subisce in seguito alla procedura di preparazione delle *EDS*.

Le misure di calore di mescolamento di *EDS* con soluzioni di prova di *NaOH* e *HCl*, condotte nel laboratorio in cui la tesi è stata svolta [129] hanno mostrato che tutti i calori eccesso determinati sperimentalmente come descritto nel paragrafo 5.3, risultano esotermici, ciò vuol dire che il coefficiente entalpico di interazione di coppia di *NaOH* nelle *EDS* è più grande rispetto al valore assunto in acqua bidistillata.

Questo comportamento suggerisce che il calore eccesso, calcolato attraverso la (6.8), sia legato ad un aumento del numero dei legami idrogeno nei sistemi in esame, rispetto all'acqua bidistillata. Le diverse caratteristiche del solvente in cui avviene il mescolamento, probabilmente sono in grado di alterare la natura o l'entità della cosfera di idratazione degli ioni Na^+ e OH^- (nel caso di mescolamento con idrossido di sodio) presenti nella soluzione di prova.

L'affinità con il solvente degli ioni H^+ e OH^- presenti nelle soluzioni di acido cloridrico e idrossido di sodio, può forse spiegare la capacità di tali ioni di idratarsi in modo più efficiente nelle soluzioni estremamente diluite, rispetto ad altre sostanze utilizzate come probe [129].

Un numero notevole di misure sperimentali [36] sono state condotte al fine di determinare quali sarebbero le migliori condizioni di lavoro, e cioè quali potessero essere le concentrazioni dei due probe utilizzati, tali da mettere maggiormente in evidenza il fenomeno.

Sulla base dei risultati pubblicati, in questa tesi sono state utilizzate, come probe, soluzioni di acido cloridrico e idrossido di sodio, entrambe, 0.01 m (mol kg^{-1}).

Per spiegare il motivo per il quale dal mescolamento di acidi e basi con le *EDS* è possibile rilevare un eccesso di calore esotermico si può ipotizzare che le soluzioni estremamente diluite siano caratterizzate da un numero elevato di aggregati di molecole d'acqua. Questi aggregati sono caratterizzati da un aumento del numero e/o dell'energia dei legami idrogeno rispetto all'acqua non organizzata.

Due modelli[35] sono stati utilizzati per spiegare i meccanismi di interazione che caratterizzano il comportamento calorimetrico delle *EDS*.

Il primo modello si basa sul fatto che nelle soluzioni estremamente diluite gli ioni Na^+ e OH^- sarebbero idratati in modo più efficace che in acqua.

Gli ioni presenti nelle soluzioni di prova probabilmente sfruttano la presenza degli aggregati molecolari delle *EDS* per costruire le loro sfere di idratazione con un conseguente aumento del calore di mescolamento.

Il secondo meccanismo si basa sul modello secondo il quale le sfere di idratazione degli aggregati di molecole d'acqua, formati in seguito alla procedura di preparazione di *EDS*, sono meno ordinate di quelle del solvente, mentre gli aggregati sono più ordinati. Nel processo di mescolamento con l'idrossido di sodio, gli aggregati e di conseguenza le loro sfere di idratazione vengono distrutti o ridotti dall'aumento di *pH* [30], determinando due contributi di segno opposto. Il risultato netto è un effetto esotermico. [120].

Allo stesso modo, nel processo di mescolamento con l'acido cloridrico, si rilevano dei calori eccesso esotermici, ma più piccoli o prossimi a zero.

L'ipotesi è quella per la quale durante il processo di mescolamento di *EDS* con soluzioni di acido cloridrico, si determinerebbero due contributi di natura opposta uno esotermico e l'altro endotermico derivanti dalla distruzione degli aggregati molecolari e le loro sfere di idratazione, il contributo endotermico risulta essere maggiore rispetto a quello ottenuto nel mescolamento con la base.

L'acido cloridrico potrebbe essere un *probe* più adatto a distruggere la struttura sovramolecolare dell'acqua nelle *EDS*, anche a basse concentrazioni, la variazione di *pH* garantirebbe l'innescò del processo di distruzione.

Secondo quanto riportato, nel paragrafo 6.5.1, i calori di mescolamento eccesso sono stati determinati sia eseguendo misure ad alta che a bassa forza ionica, perturbando quindi il sistema con l'aggiunta di un elettrolita in concentrazione nota o diluendolo, semplicemente, con acqua bidistillata.

È evidente che per quanto esposto nella presente discussione è possibile ipotizzare che gli aggregati di molecole d'acqua responsabili dell'eccesso termico, costituiscono strutture ordinate formatesi in seguito a processi di auto-organizzazione. Tali processi descrivono le *EDS* quali sistemi complessi e lontani dall'equilibrio, innescati probabilmente dalla procedura di preparazione in particolare dalla succussione. La presenza di tali strutture è assicurata dall'interazione del sistema con l'ambiente esterno con cui scambia energia dissipandola e riducendo la sua entropia secondo l'equazione [104]:

$$(7.2) \quad - \int_v \frac{dS_E}{dt} dv \succ \sigma_v$$

In cui V rappresenterebbe la “dimensione” della struttura dissipativa, intesa come zona di spazio in cui hanno luogo i fenomeni descritti.

Come mostrato nel paragrafo 6.5.1 le misure ad alta forza ionica hanno evidenziato che la concentrazione di NaCl alla quale è possibile ottenere un eccesso termico, maggiore rispetto a quello misurato per il campione non perturbato, è 0.5 m. Ciò è visibile nei grafici di figure 7.16 e 7.17.

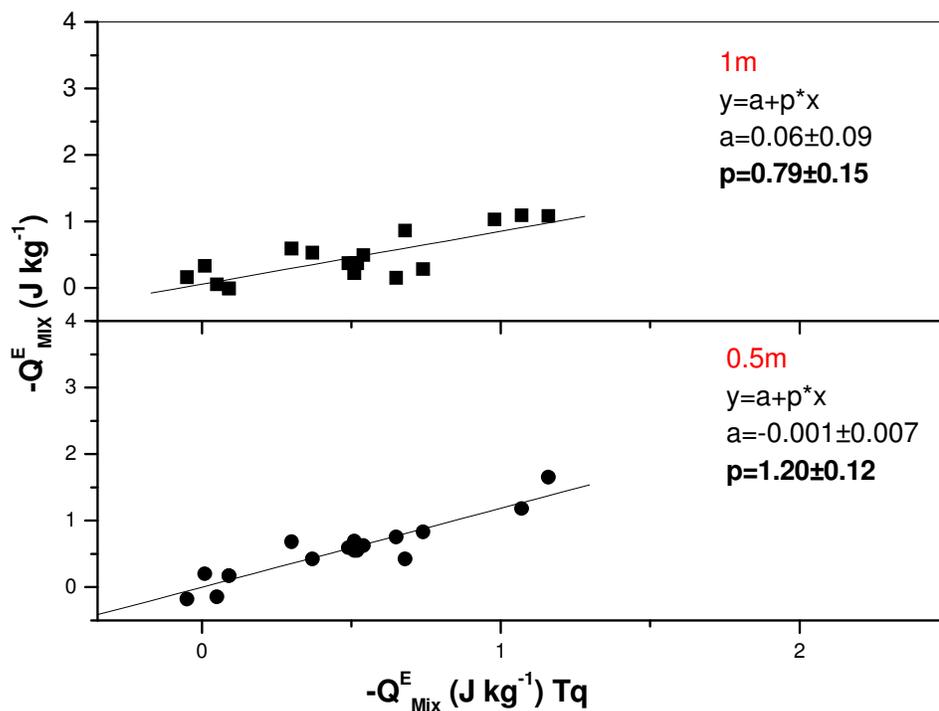


Figura 7.16 Confronto tra valori di calore di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di EDS 1m e 0.5 m di NaCl con soluzioni di NaOH 0.01 preparate con solvente costituito da soluzioni acquose risp di NaCl 1m 0.5 m e valori di calore di mescolamento eccesso (J kg^{-1}) di soluzioni EDS tal quali con NaOH 0.01 m (mol kg^{-1}), a 25 °C.

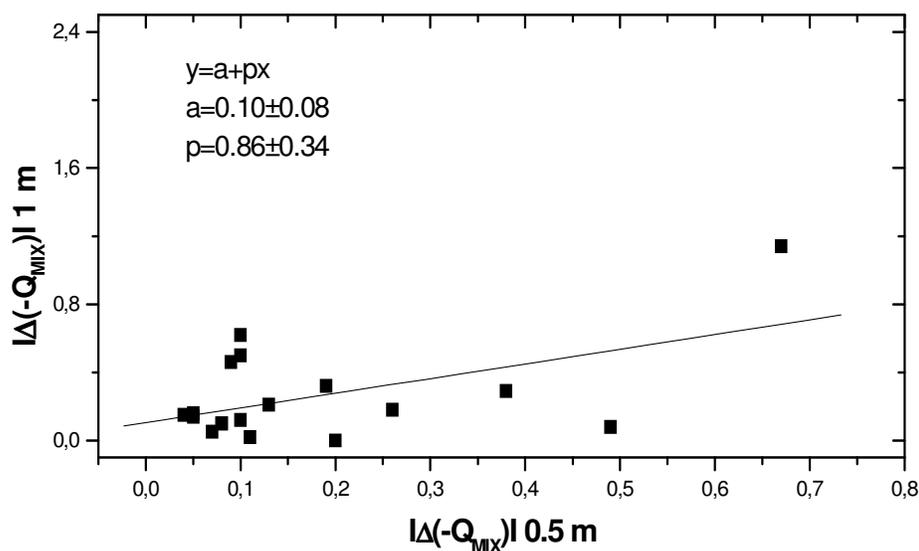


Figura 7.17 Confronto tra i valori assoluti delle differenze tra i calori di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl risp 1m (mol kg^{-1}) e 0.5 m con NaOH 0.01 m (preparata con solvente costituito da soluzioni acquose di NaCl risp. 1m e 0.5 m) e i calori di mescolamento di soluzioni delle stesse EDS, tal quali, con soluzioni di NaOH 0.01 m.

I valori di $\Delta(-Q_{MIX})$ sono dati dalla differenza tra i calori mescolamento determinati ad alta forza ionica e quelli ottenuti in assenza del sale. Tale differenza rappresenta l'eccesso termico dovuto esclusivamente alla presenza del sale, quindi pulito da eventuali contributi dovuti alla presenza di impurezze e dal contributo "omeo" presente nel campione tal quale.

Una possibile interpretazione dei risultati potrebbe essere quella che prevede l'esistenza di una concentrazione critica di *NaCl* (elettrolita scelto a scopo di indagine) al di sopra della quale si registra un'inversione del comportamento, esibito dal sistema fino a quel valore. In altre parole, la perturbazione imposta tende ad amplificare il comportamento calorimetrico delle *EDS*, inteso in termini di eccesso termico, per valori di concentrazione pari a 0.5 m di *NaCl* mentre concentrazioni a 1m del sale non solo fanno registrare valori di calore eccesso inferiori a quelli ottenuti a 0.5 m, ma risultano essere minori rispetto a quelli ottenuti per il campione imperturbato.

Sembrerebbe, che la presenza in soluzione del sale a bassa concentrazione (0,5 m) favorisca il meccanismo di interazione, derivante dal processo di mescolamento dei probe con le *EDS*, mentre l'alta (1 m) concentrazione lo favorirebbe di meno.

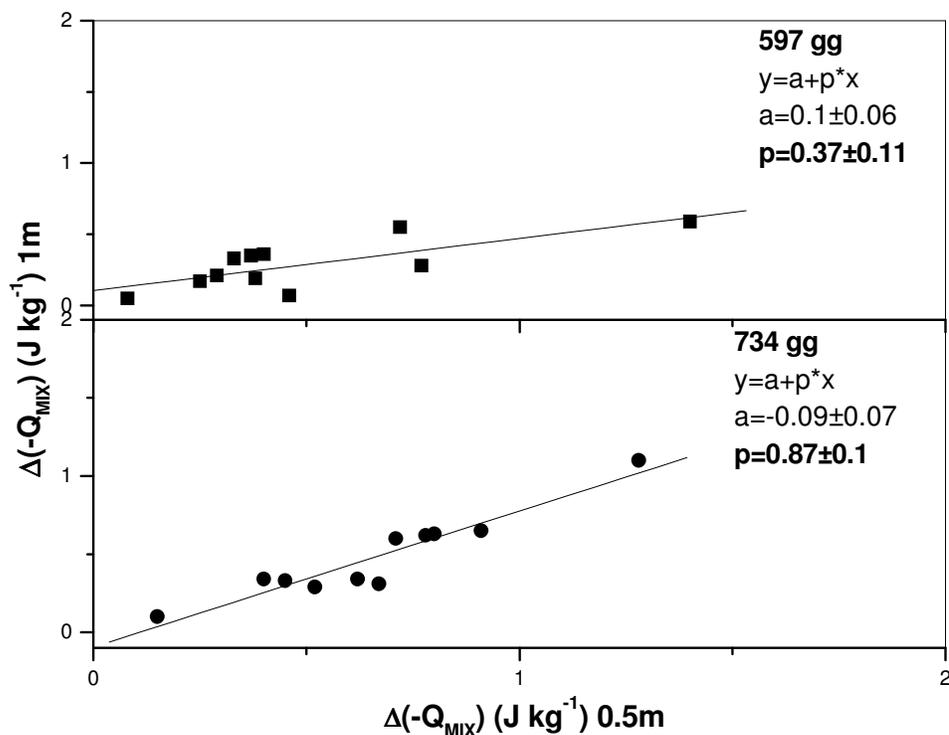


Figura 7.18 Confronto tra i valori delle differenze dei calori di mescolamento (J kg^{-1}) di soluzioni di EDS a concentrazione di NaCl risp 1m (mol kg^{-1}) e 0.5 m con NaOH 0.01 m (preparata con solvente costituito da soluzioni acquose di NaCl risp. 1m e 0.5 m) e i calori di mescolamento di soluzioni delle stesse EDS, tal quali, con soluzioni di NaOH 0.01 m.

Tabella 34 Differenze dei calori di mescolamento di EDS 1m e 0.5 m con NaOH 0.01 m preparate con solvente di soluzioni di NaCl 1m e 0.5 m, con calori di mescolamento di EDS tal quali con NaOH 0.01 m

Sistema	$\Delta(-Q_{\text{mix}})(1\text{m})$ (597gg)	$\Delta(-Q_{\text{mix}})(1\text{m})$ (734 gg)	$\Delta(-Q_{\text{mix}})(0.5\text{m})$ (597gg)	$\Delta(-Q_{\text{mix}})(0.5\text{m})$ (734 gg)
NaCl	$1.00 \pm 0.04^{\text{a}}$		$0.83 \pm 0.05^{\text{b}}$	
W 12 CH	0,33	0,33	0,33	0,45
W 30 CH	0,35	0,29	0,37	0,52
W 12 CH	0,17	0,34	0,25	0,62
W 6 CH	0,21	0,62	0,29	0,78
W 12 CH	0,19	0,34	0,38	0,4
W 12 CH	0,36	0,31	0,4	0,67
W 3 CH	0,28	0,63	0,77	0,8
W 9CH	0,59	0,65	1,4	0,91
W 12 CH	0,55	0,6	0,72	0,71
W 30CH	0,05	0,1	0,08	0,15
W30 CH	0,07	1,1	0,46	1,28

^{a), b)} calore di diluizione (J kg^{-1}) di NaOH 0.01 m preparata con solvente costituito da una soluzione acquosa di NaCl, con una soluzione di NaCl 0.5m e 1 m. Media e deviazione standard calcolate usando 12 misure sperimentali di diluizione con soluzioni acquose di NaCl 0.5m e 1 m

Nel grafico di figura 7.18, (valori calcolati nella tabella 54) sono riportati gli andamenti relativi a due *set* di dati corrispondenti a due età diverse dei campioni, e precisamente a 597 e 734 giorni. E' evidente come la pendenza della retta che interpola i dati sperimentali sia influenzata notevolmente dal parametro tempo. In entrambi i casi le pendenze sono minori di 1 e quindi l'eccesso rilevato a forza ionica pari a 0.5 m è maggiore rispetto a quello ottenuto a forza ionica pari a 1 m; il fatto che $p(734 \text{ giorni}) > p(597 \text{ giorni})$ indica che l'incremento del parametro in eccesso, nel tempo, di campioni a forza ionica maggiore sia più elevato di quelli a forza ionica minore, a differenza di quanto ci si sarebbe potuto aspettare. Ciò a mostrare l'imprevedibilità del comportamento chimico-fisico di tali campioni probabilmente attribuibile ad una diversa idratazione degli ioni in soluzione, quando il solvente è *EDS*, e quando il tempo gioca un ruolo fondamentale sull'evoluzione della struttura dello stesso.

Analogamente alle misure conduttimetriche, misure di calore di mescolamento sono state condotte su campioni di *EDS* sottoposti a diluizione con acqua bidistillata, senza procedere alla successione come descritto nel paragrafo 6.5.1.

I risultati ottenuti mostrano che il trattamento dei dati sperimentali può essere eseguito allo stesso modo dei risultati conduttimetrici e cioè che esiste una correlazione lineare tra l'eccesso termico rinvenuto e la concentrazione di sodio nella soluzione finale. Anche in questo caso la pendenza della retta rappresenta un parametro caratterizzante il comportamento delle *EDS* diluite, da cui è possibile ricevere informazioni sulla loro natura (tabella 57 e grafici di figure 7.19-7.20).

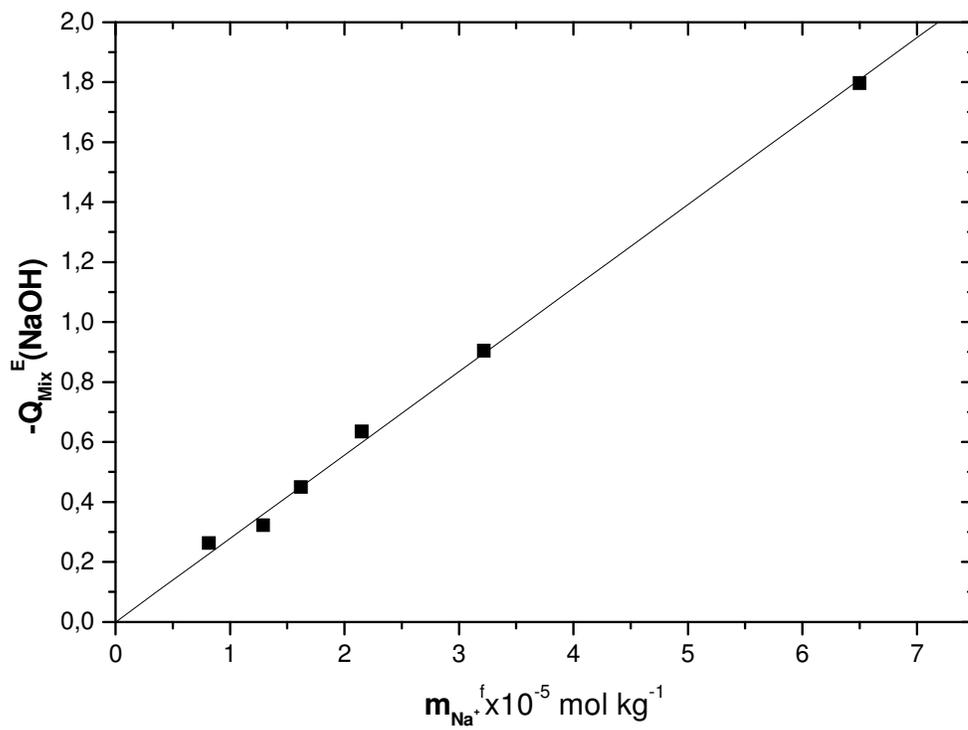


Figura 7.19 calore di mescolamento eccesso di mix 3 a diversi rapporti di diluizione con NaOH 0.01 m vs concentrazione finale di bicarbonato di sodio

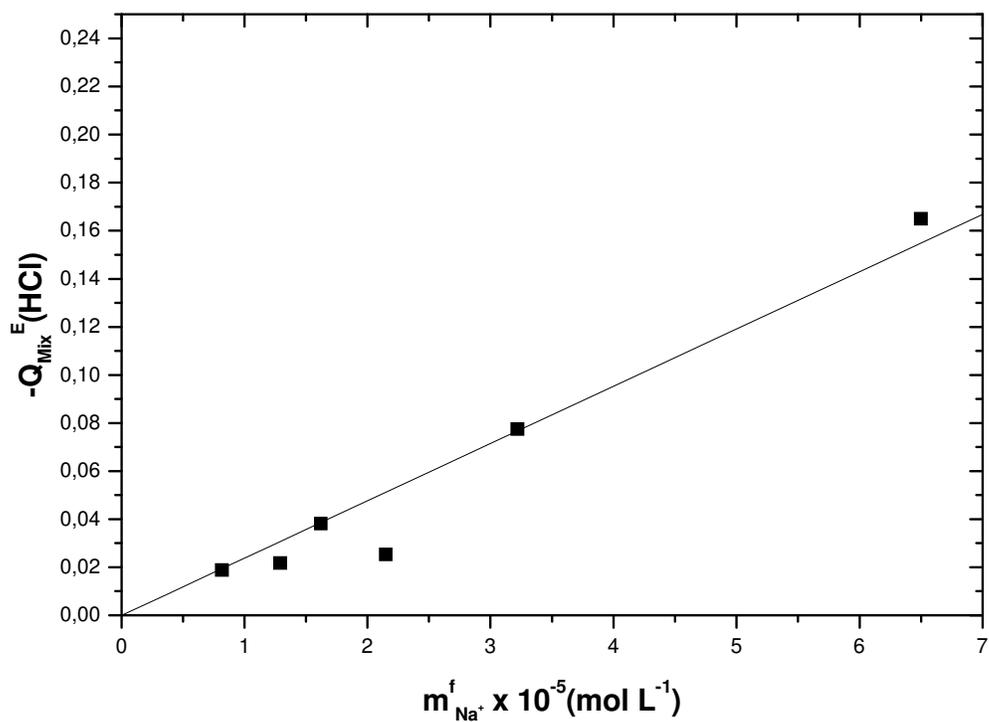


Figura 7.20 calore di mescolamento eccesso di mix 3 a diversi rapporti di diluizione con HCl 0.01 m vs concentrazione finale di bicarbonato di

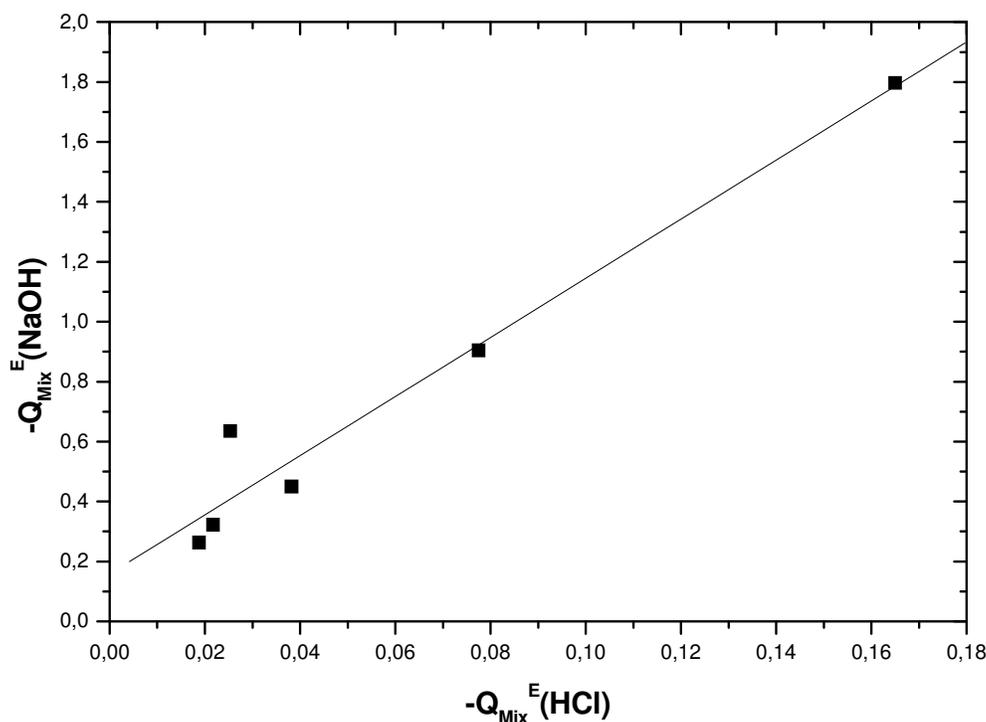


Figura 7.21 Confronto tra i calori mescolamento eccesso di mix 3 a diversi rapporti di diluizione con soluzioni di NaOH e HCl entrambe 0.01m

Il grafico in figura 7.21 mostra la correlazione tra i calori di mescolamento eccesso chesi determinano nel mescolamento di *EDS* con acidi e basi 0.01 m.

Particolarmente interessante è stato lo studio condotto nel laboratorio in cui la tesi è stata svolta, riguardante le correlazioni che si stabiliscono tra due parametrici chimico-fisici indipendenti, quali la conducibilità eccesso ed il calore di mescolamento eccesso con acidi e basi.[34-35].

La correlazione tra questi due parametri è indice del fatto che la procedura di preparazione delle *EDS* non solo determina variazioni del numero e dell'energia dei legami idrogeno, ma anche la forma degli aggregati molecolari presenti in essi.

Le misure riportate in questo lavoro sperimentale mostrano correlazioni tra i due parametri eccesso, quando le *EDS*, sono state perturbate in seguito all'aggiunta di *NaCl* e all'addizione di acqua bidistillata (semplice diluizione).

In tutti i casi è possibile rilevare valori della pendenza positivi e maggiori di uno quando il grafico è dato da χ^E vs $-Q_{\text{Mix}}^E$ sia con acidi che con basi, a mostrare che l'eccesso conduttometrico è maggiore di quello calorimetrico per un dato campione come si può osservare nei grafici 7.22 e 7.23. Quindi, eseguendo misure di un parametro è possibile ricevere informazioni sull'altro e

viceversa. Ciò favorisce il lavoro sperimentale perché mentre le misure calorimetriche sono eseguite con un tecnica distruttiva che impedisce il recupero del campione e ne prevede un consumo elevato, le misure conduttometriche sono meno dispendiose e non distruttive. In altre parole è possibile ricavare informazione sull'eccesso termico dall'eccesso conduttimetrico.

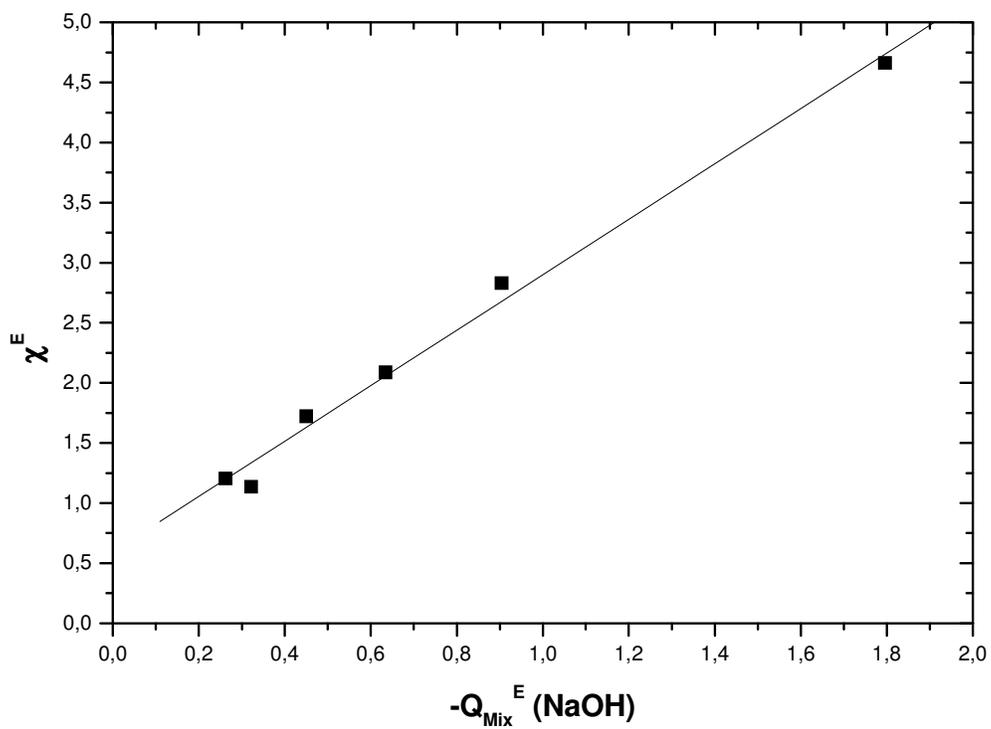


Figura 7.22 –conducibilità eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con NaOH 0.01 m a diverse diluizioni

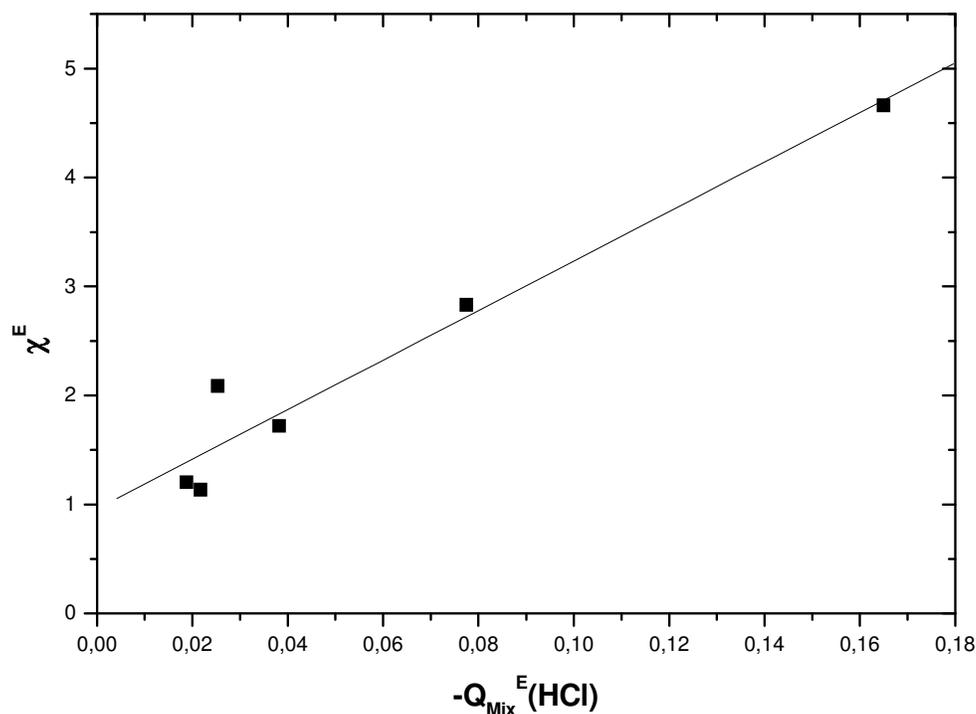


Figura 7.23 –Conducibilità eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con HCl 0.01 a diverse diluizioni

Merita particolare attenzione l'osservazione sperimentale in base alla quale si è pervenuti al risultato riportato nei grafici 7.24 e 7.25 e in lavori [], dai quali si evince che la correlazione tra i due parametri sperimentali è mantenuta nel tempo ma con una diversa cinetica di evoluzione, messa in evidenza da diversi valori della pendenza della retta, che interpola i due set di dati a tempi diversi.

Per quanto riguarda lo studio delle *EDS* a forza ionica variabile, tramite la procedura di semplice diluizione i risultati ottenuti permettono anche in questo caso di stabilire delle correlazioni lineari tra i due parametri chimico-fisici. Tali correlazioni sembrano però perdersi nel tempo, a differenza di quanto accade nel caso di campioni studiati non perturbati [32-36] e ad alta forza ionica.

Qualitativamente, ciò è visibile dai grafici seguenti:

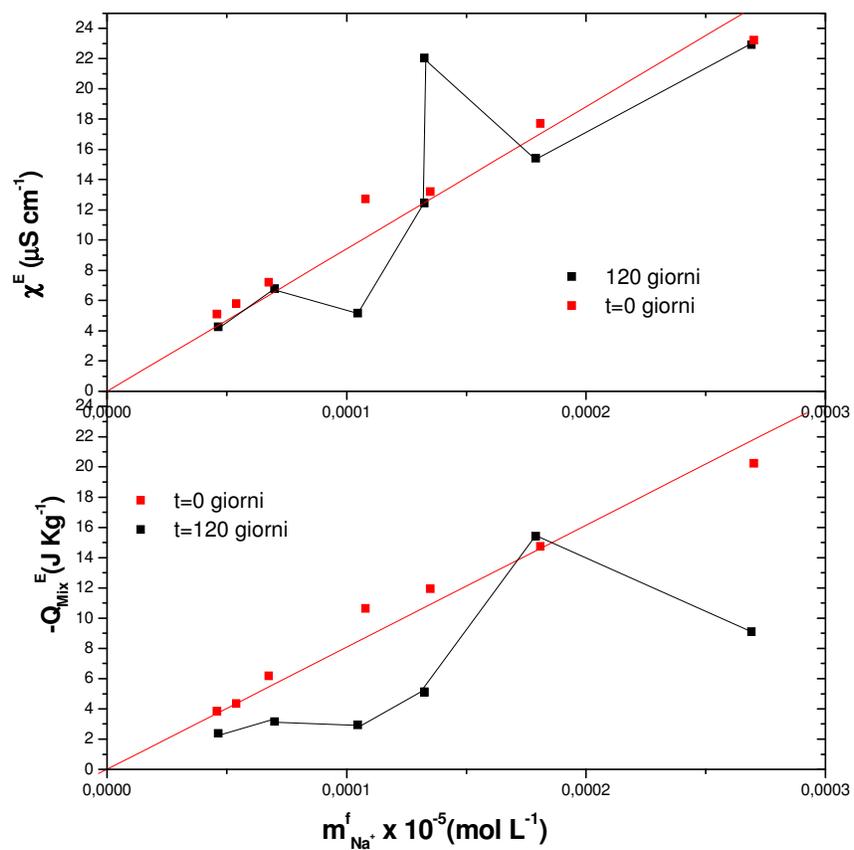


Figura 7.24 Eccesso coduttometrico e calorimetrico in funzione della concentrazione di sodio nel tempo per il campione ASR 30 CH

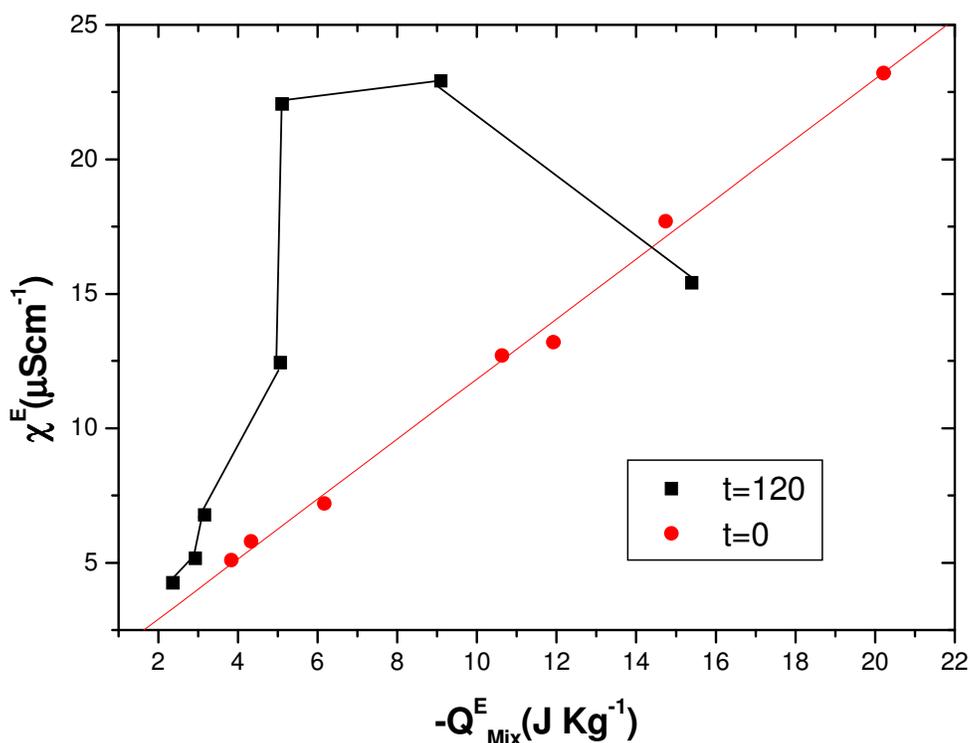


Figura 7.25 Confronto tra l'eccesso conduttimetrico e quello calorimetrico nel tempo per il campione ASR 30 CH

Tabella 43 Valori dell'eccesso termico e onduttimetrico del campione ASR 30 CH, calcolati a 0 giorni e a 120 giorni, a 25°C.

$r^a)$	$m_{Na^+}^f \times 10^{-5} b)$ ($t=0$) ^{d)}	$-Q_{Mix}^E c)$ ($t=0$) ^{d)}	$\chi^E e)$ ($t=0$) ^{d)}	$m_{Na^+}^f \times 10^{-5} b)$ ($t=120$) ^{d)}	$-Q_{Mix}^E c)$ ($t=120$) ^{d)}	$\chi^E e)$ ($t=120$) ^{d)}
1	27,0	20,2	23,2	26,9	9,1	22,9
0,67	18,1	14,7	17,7	17,9	15,4	15,4
0,5	13,5	11,9	13,2	13,3	5,1	12,4
0,4	10,8	10,6	12,7	13,2	5,1	22,1
0,25	6,7	6,2	7,2	7,0	3,2	6,8
0,2	5,4	4,3	5,8	10,5	2,9	5,2
0,17	4,6	3,8	5,1	4,7	2,4	4,3

^{a)}rapporto di diluizione; ^{b)}molalità del sodio nella soluzione finale in mol L⁻¹; ^{c)}calore di mescolamento eccesso di EDS con NaOH 0.01 m espresso in J kg⁻¹; ^{d)} tempo espresso in giorni; ^{e)}conducibilità elettrica specifica in μS cm⁻¹.

Nel grafico di figura 7.24 (tabella 43) si osserva come l'andamento in funzione della concentrazione finale di sodio nella soluzione, dell'eccesso conduttimetrico e di quello calorimetrico a t=0, è lineare come già detto, e ciò permette il calcolo della pendenza delle due rette caratteristiche del campione. L'andamento degli stessi parametri rilevato dopo 120 giorni perde la

linearità, non solo per l'eccesso conduttimetrico come già ampiamente mostrato, ma anche l'eccesso calorimetrico mostra lo stesso fenomeno.

La posizione reciproca degli andamenti registrati ai due tempi diversi è conseguenza delle condizioni iniziali e cioè dei valori di conducibilità eccesso iniziale della concentrazione di sodio e dell'età del campione quando questo ha subito la procedura di semplice diluizione. La dipendenza dalle condizioni iniziali, dell'evoluzione temporale dei parametri è caratteristica dei sistemi complessi in condizioni lontano dall'equilibrio.

Dal grafico di figura 7.25 si evidenzia, invece la correlazione lineare stabilita tempo zero tra i due parametri e la perdita della stessa dopo un tempo pari a 120 giorni.

7.4 - Misure di tempi di rilassamento

Il grafico di figura 6.31 evidenzia che non esiste alcuna correlazione tra la concentrazione di sodio in soluzione ed il tempo di rilassamento longitudinale del sodio, T_1 . L'unica informazione che è possibile trarre da tali risultati è che essi si discostano notevolmente rispetto alla retta che esprime il comportamento di soluzioni di uguale concentrazione preparate utilizzando l'acqua come solvente. Questi risultati, di natura spettroscopica, confermano quelli ottenuti attraverso le tecniche sperimentali di natura termodinamica e di trasporto.

Capitolo 8

Conclusioni

8.1 - Conclusioni

In base alla discussione esposta sui dati sperimentali e alla teoria riportata a supporto di essi in questa tesi, è possibile concludere con certezza che le soluzioni estremamente diluite, presentano una diversa organizzazione sovramolecolare del solvente, acquistata in seguito alla procedura di preparazione e cioè diluizione e succussione.

Esse sono caratterizzate da un numero elevato di variabili e perciò definibili come sistemi complessi. In particolare, i parametri chimico-fisici, che ne descrivono il comportamento, evolvono con il tempo.

L'evoluzione nel tempo non è finalizzata alla ricerca di un minimo energetico così come previsto dalla termodinamica classica, ma presenta, nella maggior parte dei casi un massimo. Ciò evidenzia il fatto che essi sono sistemi lontano dall'equilibrio. In particolare essi interagiscono con l'ambiente esterno, scambiando energia sotto varie forme, per mantenersi in uno stato ordinato e quindi probabilmente formando strutture dissipative e cioè strutture organizzate.

Il "livello" di organizzazione di tali aggregati molecolari è attribuibile ad una diversa disposizione dei legami idrogeno nella struttura. Il diverso numero e/o dell'energia di tali legami rispetto a quello rinvenibile in acqua, è assicurato dalle misure sperimentali di calore eccesso esotermico, che non necessariamente, è associato all'ordine delle strutture.

Il fatto che tali strutture rappresentino una transizione disordine-ordine, e quindi si manifestano in un nodo di biforcazione, emerge dai valori dell'eccesso conduttimetrico legato alla forma e alle dimensioni degli aggregati che favoriscono il meccanismo di trasporto a salto.

La capacità di autorganizzarsi in seguito a perturbazioni di varia entità, sembra caratterizzare questi sistemi rendendoli unici, non riproducibili e imprevedibili dal punto di vista del comportamento termodinamico, di trasporto e spettroscopico che può essere previsto impiegando esclusivamente metodi probabilistici.

Si può concludere che la succussione sia l'innesco, in seguito al quale i fenomeni descritti si manifestano e caratterizzano il sistema attraverso la loro evoluzione temporale.

Allegato "A"

Tabella 44 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C EDS: W 30 CH, età 483 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0381	4,6
0,0838	9,7
0,1185	13,4
0,1793	19,5
0,2481	26,2
0,3176	31,5
0,3964	38,6
0,4821	45,9
0,5592	52,3
0,6524	59,8
0,7255	67,8
1,0693	94,2
1,1696	103,2
1,3565	118,4
1,6344	141,3
1,1147	98,9
1,1399	100,9
1,1893	105,4
1,2388	110,0
1,3009	115,2
1,3945	121,7
1,4502	125,5
1,5375	132,0
1,5744	135,9
1,6679	144,3
1,7300	147,6
1,7858	150,8
1,8848	156,0
0,6055	56,8
0,4382	43,3
0,3572	34,8
0,2078	22,5
0,9096	80,8
0,9663	84,7
1,0220	88,6
1,0463	91,8
0,8853	79,5
0,8421	75,7
0,7854	71,1
1,4934	129,4
1,6059	139,8
1,8164	152,7
1,8416	154,0
1,2640	113,2
0,8693	81,9
0,9216	86,4
0,7756	73,7
0,7095	67,2
0,9779	88,6
1,0220	93,1

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 45 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C

EDS: W 12 CH, età:453 g; solvente: NaHCO₃ 7.5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}	Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}	H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}	m NaCl	χ ^{b)}
0,0043	0,5	0,3490	36,2
0,0104	1,2	0,3615	37,3
0,0154	1,7	0,3708	38,2
0,0197	2,3	0,3875	39,7
0,0240	2,8	0,3992	40,9
0,0297	3,4	0,4112	42,0
0,0361	4,0	0,4228	43,0
0,0407	4,6	0,4360	44,2
0,0453	5,0	0,4483	45,3
0,0522	5,7	0,4576	46,2
0,0608	6,8	0,4706	47,3
0,0684	7,6	0,4783	48,0
0,0731	8,1	0,4904	49,1
0,0813	8,9	0,5042	50,4
0,0931	10,1	0,5168	51,5
0,1014	11,0	0,5313	52,8
0,1102	11,9	0,5446	54,0
0,1173	12,5	0,5563	55,0
0,1222	13,0	0,6058	58,0
0,1274	13,5	0,6182	59,0
0,1331	14,1	0,6363	60,5
0,1423	14,8	0,6476	61,4
0,1479	15,3	0,6653	62,9
0,1535	15,9	0,6754	63,7
0,1603	16,5	0,6886	64,9
0,1686	17,4	0,7034	66,2
0,1764	18,1	0,7315	68,4
0,1818	18,7	0,7819	72,4
0,1929	19,8	0,8273	77,8
0,2007	21,7	0,8477	79,5
0,2068	22,3	0,8569	80,3
0,2146	23,1	0,8893	83,0
0,2209	23,7	0,9128	85,0
0,2314	24,8	0,9399	87,1
0,2395	25,6	0,9692	89,4
0,2463	26,3	0,9962	91,5
0,2545	27,1	1,0186	93,2
0,2609	27,7	1,0421	95,0
0,2687	28,5	1,0607	96,4
0,2793	29,4	1,1017	98,2
0,2884	30,3	1,1266	100,2
0,2945	30,9		
0,3062	32,0		
0,3252	33,8		
0,3329	34,6		
0,3435	35,6		

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 46 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C (n° 21)EDS: W 30 CH, età 522 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ , χ_{E^0} =6.2 μ S cm⁻¹

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1,2±0,1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0118	1,3
0,0179	1,9
0,0248	2,6
0,0304	3,3
0,0350	3,7
0,0433	4,5
0,0503	5,3
0,0587	6,1
0,0738	7,8
0,0816	8,6
0,0876	9,3
0,0980	10,3
0,1044	11,0
0,1113	11,9
0,1169	12,6
0,1323	13,7
0,1424	14,6
0,1478	15,3
0,1571	16,0
0,1661	16,9
0,1722	17,6
0,1849	18,6
0,1965	19,8
0,2130	21,3
0,2243	22,3
0,2389	23,6
0,2536	25,0
0,2666	26,1
0,2795	27,3
0,2953	28,8
0,3127	30,1
0,3341	32,1
0,3505	33,4
0,3664	34,8
0,3847	36,4

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in μ S cm⁻¹

Tabella 47 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C EDS: W 9 CH, età 453 g, solvente NaHCO₃
 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\chi E^{\circ} = 4.1 \mu\text{S cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0126	1,1
0,0174	1,6
0,0211	2,1
0,0240	2,5
0,0275	3,0
0,0323	3,5
0,0368	3,9
0,0460	4,8
0,0498	5,4
0,0618	6,5
0,0687	7,4
0,0754	8,2
0,0904	9,6
0,1011	10,6
0,1090	11,4
0,1166	12,3
0,1222	12,8
0,1384	14,3
0,1494	15,3
0,1621	16,6
0,1759	18,0
0,1920	19,4
0,2066	20,6
0,2188	22,1
0,2409	23,9
0,2571	25,7
0,2798	27,6
0,2975	29,2
0,3266	31,8
0,3546	34,1
0,3971	37,8
0,4261	40,4
0,4529	42,6
0,4856	45,6
0,5291	49,2
0,5657	52,1
0,6154	54,3
0,6752	58,7
0,7576	64,9
0,8326	70,2
0,9140	77,6
1,0184	85,0
1,1268	91,8
1,2252	98,4

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 48 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 12 CH, età 456 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi_{E^{\circ}}=0$ $\mu\text{S cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0910	9,9
0,1654	17,1
0,2489	24,9
0,3505	34,3
0,5089	47,8
0,6139	56,3
0,7697	67,8
0,9032	77,3
1,0407	86,6
1,1742	96,1
1,3001	105,8
1,4236	113,5
1,5707	122,6
1,7602	132,2
1,9614	142,7
2,1694	153,1
2,3719	163,1

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 49 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: ASR 6 CH, età 559 g, solvente NaHCO₃ 5.0×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi_{E^{\circ}}=5.0$ $\mu\text{S cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1756	18,2
0,3157	31,3
0,4538	43,2
0,5962	54,8
0,7341	64,6
0,8755	74,5
1,0183	84,2
1,1580	93,4
1,3051	103,3
1,4524	112,6
1,5998	121,8
1,7742	129,9
1,9506	139,0
2,1203	146,9
2,2986	155,6
2,5128	166,6
2,7259	174,9
2,9439	182,2
3,1621	192,7

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 50 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
 EDS: 2,4- D 9 CH, età 466 g, solvente NaHCO₃ 10.0×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^\circ=5.9 \mu\text{S cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1,2±0,1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0686	8,1
0,1698	18,4
0,2687	28,0
0,3788	37,2
0,4871	46,4
0,5911	54,9
0,6980	64,6
0,8012	72,6
0,9096	81,2
1,0191	89,1
1,1205	96,4
1,2231	100,9
1,3239	107,7
1,4212	113,9
1,5656	122,7
1,7137	134,2
1,8551	142,0
2,0033	149,6
2,1091	154,8
2,2513	161,3
2,3951	168,2
2,5379	170,0
2,7173	178,0
2,9002	185,0
3,1036	193,0
3,3230	203,9

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabella 51 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: ASR 30 CH, età 496 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^\circ=6.2 \mu S \text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1698	18,4
0,2687	28,0
0,3513	37,2
0,4871	46,4
0,5911	54,9
0,6980	64,6
0,8012	72,6
0,9096	81,2
1,0191	89,1
1,1205	96,4
1,2231	100,9
1,3239	107,7
1,4212	113,9
1,5656	122,7
1,7137	134,2
1,8551	142,0
2,0033	149,6
2,1091	154,8
2,2513	161,3
2,3951	168,2
2,5379	170,0
2,7173	178,0
2,9002	185,0
3,1036	193,0
3,3230	203,9

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S \text{ cm}^{-1}$

Tabella 52 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 484 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^\circ=3.2 \mu S \text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1495	16,1
0,3896	26,1
0,5101	35,9
0,6276	45,7
0,7582	55,6
0,8856	68,7
1,0213	78,5
1,1184	85,7
1,3695	95,3
1,4944	99,7
1,6166	108,1
1,7388	115,6
1,9008	122,8
2,1048	138,4
2,2563	149,7

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S \text{ cm}^{-1}$

Tabella 53 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 498 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^{\circ}=3.5 \mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,2285	23,6
0,3943	38,3
0,5545	51,5
0,7006	62,2
0,8718	76,1
1,0401	88,3
1,2023	99,1
1,3376	108,4
1,5045	118,5
1,6728	126,9
1,8392	136,0
2,0083	146,1

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 54 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 9 CH, età 394 g, solvente NaHCO₃ 6.0×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^{\circ}=4.2 \mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1185	12,5
0,2401	24,1
0,3563	34,6
0,4648	43,9
0,5803	53,3
0,7037	62,8
0,8224	71,3
0,9462	80,5
1,0979	90,6
1,2716	102,2
1,4439	111,9
1,6158	123,0
1,8007	135,3
2,0061	145,2
2,2070	154,8

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 55 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 9 CH, età 404 g, solvente NaHCO₃ 8.5×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^{\circ}=2.7 \mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0359	4,0
0,0472	4,3
0,0820	5,4
0,1047	11,2
0,1248	13,2
0,1600	16,7
0,1964	20,1
0,2853	28,3
0,4166	39,8
0,5764	52,9
0,7442	63,0
0,8869	76,1
1,0365	86,3
1,2102	98,5
1,3420	106,9

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 56 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
(n° 211)EDS: W 3 CH, età 506 g, solvente NaHCO₃ 10.0×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^{\circ}=6.3 \mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0692	7,7
0,1782	18,7
0,2927	29,6
0,3951	38,9
0,5015	48,0
0,6059	56,5
0,7169	65,3
0,8481	75,3
0,9668	83,9
1,1158	94,2
1,2617	104,0
1,3704	110,8

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 57 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
 EDS: W 3 CH, età 464 g, solvente NaHCO₃ 1.0×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^{\circ}=8.9\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1,2±0,1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,0499	6,1
0,0740	8,7
0,1112	12,6
0,1415	15,6
0,1734	18,9
0,2004	21,6
0,2745	27,9
0,3047	29,9
0,3461	33,5
0,3790	36,5
0,4160	39,8
0,4561	43,1
0,4922	46,2
0,5591	51,7
0,6399	58,5
0,6986	64,7
0,7771	70,9
0,8553	76,9
0,9429	83,4
1,0251	89,1
1,1123	95,3
1,2018	99,0
1,2837	104,4
1,3701	110,3
1,5131	118,0
1,7362	131,5
1,9561	147,9
2,2604	162,0

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 58 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: ASR 21 CH, età 628 g, solvente NaHCO₃ 5.0×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^\circ=11.0\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1178	12,6
0,2973	29,4
0,4871	45,6
0,6732	59,8
0,8280	71,2
0,9835	82,2
1,1710	94,7
1,3592	108,2
1,5613	120,2
1,7859	131,4
2,0185	144,3
2,2627	155,8
2,5258	166,5

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 59 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 9 CH, età 538 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^\circ=5.0\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1453	15,3
0,3205	31,9
0,4888	46,1
0,6703	60,5
0,8462	72,4
1,0197	85,3
1,2024	99,6
1,3849	110,8
1,5579	121,1
1,7425	132,0
1,9305	139,6

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 60 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 534 g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹, $\chi E^\circ=3.8\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,2010	21,5
0,4050	38,5
0,6524	58,3
0,8392	73,4
1,0680	89,7
1,2675	101,6
1,4565	113,6
1,6526	124,6
1,8527	138,8
2,0732	150,1
2,2417	157,7

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 61 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 538g, solvente NaHCO₃ 7.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^\circ=5.6\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1692	17,5
0,3510	34,3
0,5070	47,2
0,6655	59,0
0,8159	68,6
0,9765	79,1
1,1505	91,2
1,3192	103,2
1,4904	112,3
1,6509	122,7
1,8605	136,5
2,1310	149,1

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 62 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 539g, solvente NaHCO₃ 10.0×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^\circ=7\mu S\text{ cm}^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,2006	20,4
0,3885	36,9
0,5961	53,2
0,8145	69,5
1,0524	85,5
1,3036	101,1
1,5226	114,0
1,7827	127,0
2,0277	141,7
2,3016	155,2

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S\text{ cm}^{-1}$

Tabella 63 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 435g, solvente NaHCO₃ 6.0×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^{\circ}=15.7\mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,1849	18,9
0,3833	36,4
0,5423	49,8
0,7798	67,9
0,9839	82,4
1,1928	96,8
1,6446	122,5
1,8712	135,7
2,1019	148,7
2,3861	157,8
2,6792	174,5
3,0230	186,1
3,4902	200,9

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 64 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 12 CH, età 529g, solvente NaHCO₃ 10.0×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^{\circ}=3.0\mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,2769	27,2
0,5584	51,9
0,7718	66,8
0,9730	81,1
1,2301	100,8
1,4639	115,8
1,6718	128,0
1,8951	137,8
2,1058	148,2
2,3219	158,8

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Tabella 65 Misure Conduttometriche al variare della concentrazione di NaCl , a 25° C
EDS: W 30 CH, età 443g, solvente NaHCO₃ 6.0×10⁻⁵ mol L⁻¹ , $\chi E^{\circ}=0\mu S cm^{-1}$

Sistema ^{a)}	χ ^{b)}
H ₂ O	1.2±0.1 ^{c)}
m NaCl	χ ^{b)}
0,2459	24,3
0,4846	44,7
0,6999	61,2
0,8659	72,4
1,1341	90,0
1,4010	106,3
1,6944	122,1
2,0686	140,9
2,4446	162,8
2,7926	175,1
3,3734	196,6

^{a)}concentrazione di NaCl in mol Kg⁻¹, ^{b)}Conducibilità elettrica di soluzioni di NaCl in mS cm⁻¹, ^{c)}media e deviazione standard calcolate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata in $\mu S cm^{-1}$

Bibliografia

- [1] J. Ropp., C. Lawrence, T. C. Farrar, J.L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (2001);
- [2] S. Wourtersen, U. Emmerichs, H.J. Bakker, *Science*, 278 (1997) 658;
- [3] M. Canpolat, F.W. Starr, A. Scala, M.R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, H. E. Stanley, *Chem. Phys. Letters*, 294 (1998) 9;
- [4] S.V. Shevkunov, A. Veigiri, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 9303
- [5] P. Manzelli, M. Costa "Il tempo come coordinata- gli studi di Giorgio Piccardi", <http://.volta.alessandria.it/episteme/ep6/ep6-picc.htm>
- [6] A. Wallqvist and R. D. Mountain, *Reviews in Computational Chemistry*, 13 (1999) 183
- [7] H. E. Stanley, S. V. Budyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, *Physica A*, 257 (1998) 213.
- [8] H. E. Stanley, S. V. Budyrev, M. Canpolat, S. Havlin, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr, *Physica D*, 133 (1999) 453.
- [9] C. H. Cho, S. Singh and G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* 103 (1996) 19
- [10] L. Rey, *Physica A*, 323 (2003) 67. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 396 (1998) 329. S. Wourtersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *Science*, 278 (1997) 658
- [11] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, G. Brown, R. J. Saykally, *Science*, 275 (1997) 814 S. Wourtersen, H.J. Bakker, *Nature*, 402 (1999) 507.
- [12] S. V. Shevkunov, A. Vegiri, *J. Chem. Phys.*, 11 (1999) 9303 J. Ropp, C. Lawrence, T. C. Farrar, J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (2001)
- [13] J. R. Errington & P. G. Debenedetti, *Nature*, 409 (2001) 318; T.A. Babushkina, T.P. Klimova, I.A. Yamskov, V.P. Yamskova, *J. Mol. Liq.*, 122 (2005) 84,
- [14] G.W. Robinson, C. Hee Cho and G.I. gellene, *J. Phys. Chem. B*, 104 (200) 7179 V. I.
- [15] Lobyshev, R.E. Shikhliinskaya and B.D. Ryzhikov, *J. of Molecular Liquids*, 82 (1999) 73
- [16] S. Samal and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.*, (2001) 2224
- [17] Weingartner, O. (1990) NMR-Features that relate to homoeopathic sulphur-potencies. *Berl. J. Res. Hom.* 1: 61-68. Weingartner, O. (1992) *Homöopatische Potenzen*.
- [18] Springer Verlag, Berlin.; Smith, R. and Boericke, G.W. (1966) Modern instrumentation for the evaluation of homoeopathic drug structure. *J. Am. Inst. Hom.* 59: 263-280. ;
- [19] Smith, R.B. and Boericke, G.W. (1968) Changes caused by succussion on NMR patterns and bioassay of bradykinin triacetate succussions and dilutions. *J. Amer. Inst. Hom.* 61: 197-212. ;
- [20] Young, T.M. (1975) NMR studies of succussed solutions: a preliminary report. *J. Am. Inst. Hom.* 68: 8-16. ; Sachs, A.D. (1983) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of homoeopathic remedies. *J. Holistic Med.* 5: 172-177.
- [21] L. R. Milgrom, K. R. King, J. Lee and A. S. Pinkus, On the investigation of homeopathic potencies using low resolution NMR T2 relaxation times: an experimental and critical survey of the work of Roland Conte *et al*, *Br. Homeopath. J.*, **90** (2001) 5-13
- [22] Demangeat, J.L., Demangeat, C., Gries, P., Poitevin, B. and Constantinesco, A. (1992) "Modifications des temps de relaxation RMN a 4 MHz des protons du solvant dans les très hautes dilutions salines de Silice/Lactose. *J. Med. Nucl. Biophys.* 16 (2): 135-145
- [23] Demangeat, J-L, Gries, P, Poitevin, B., Drosbeke, J-J., Zahaf, T., Maton, F., Pierat, C., Muller, R.N. "Low-field NMR water proton longitudinal relaxation in ultrahighly diluted aqueous solutions of silica-lactose prepared in glass material for pharmaceutical use" *Applied Magnetic Resonance* (2004), 26(4), 465-481

- [24] Davenas, E., Poitevin, B. and Benveniste, J. (1987) Effect on mouse peritoneal macrophages of orally administered very high dilutions of silica. *Eur. J. Pharmacol.* 135: 313-319.
- [25] C. Pumo, A. Zuccarelli, Atti del Congresso Internazionale di Omeopatia, Amsterdam 1998; Liu, K., Brown, M.G., Carter, c., Saykally, R.j., Gregory, J.K. and Clary, D.C. (1996) Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature* 381: 501-503.
- [26] Gregory, J.K., Clary, D.C., Liu, K., Brown, M.G. and Saykally, R.J. (1997) The water dipole moment in water clusters. *Science* 275: 814-817. ;
- [27] Luu, D., Vihn, C. and Boiron, J. (1975) Étude de dilutions homéopathiques par effet Raman-Laser. *Ann. Homéop. Fr.* 17: 125-144. Luu, C. (1976) *Étude des dilutions homeopathiques par spectroscopie Raman-Laser*. Ed. Boiron, Paris, France
- [28] S.Y.Lo, A.Lo,L. W..Chong, L.Tianzhang, L.H.Hua, X. Geng, *Modern Physics Letters B*, 19 (1996)921
- [29] Louis Rey, “*Thermoluminescence of ultra-high dilutions of lithium chloride and sodium chloride*” *Physica* 2003; 323: 67-74 L. Rey, Thermoluminescence of deuterated amorphous and crystalline ices, *Radiation Phys. Chem.* 72 (2005) 587-594
- [30] V. Elia and M. Niccoli, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 879 (1999) 241;
- [31] V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 61 (2000) 527;
- [32] Elia V. and Niccoli M., *New Physico-Chemical Properties of Extremely Diluted Solutions. J. Therm. Analysis and Calorimetry* 2004; 75:815-836;
- [33] V.Elia, E.Napoli, M. Niccoli, L.Nonatelli, A. Ramaglia, E. Ventimiglia, *J. Therm. Anal. Calor.*, 78, 331-342 (2004).
- [34] V. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, and A. Ramaglia, *J. Solution Chem.*, 34, 947-960 (2005);
- [35] V. Elia, L. Elia, P. Cacace, E. Napoli, M. Niccoli, F. Savarese, *J. Therm. Anal. Calor.*, 84(2) 317-323 (2006).
- [36] V. Elia, L.Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, F. Savarese, *J. Mol. Liq.*, (2006) in press;
- [37] S. Hahnemann , *Materia medica pura*,1830
- [38] N.C.Sukul, A.Sukul “*High Dilution Effects: Physical and Biochemical Basis*” Kluwer Accademy,2004
- [39] TM. CoorK “*Homeopathic medicine today, a modern course of study*” Keats publishing Co, USA pp227, 1988
- [40] TM. CoorK “*Homeopathic medicine today, a modern course of study*” Keats publishing Co, USA pp227, 1988
- [41] Reilly DT, McSharry C, Taylor MA, Aitchison T. “*Is Homeopathy a placebo response? Controlled trial of homeopathic potency, with pollen in hayfever as model*” *Lancet*: 881-886, 1986;
- [42] Ferley J.P., Zmirou D, D’adhemer D, Balducci P. “*A controlled evaluation of homeopathic preparation in the treatment of influenza-like symptoms*”.
- [43] Br. J. Clin.pharmacol, 1927; 27; 329-335; Fisher P, Greenwood A, Huskissen E. C., Turner P., Belon P.”*Effect of homeopathic treatment of fibrositis (Primary fibromyalgia)*”,1989; Br. Med. J, 229;365-366;
- [44] D. Reilly, M Taylor, N. Beattie”*Is evidence for homeopathy reproducible?*” *Lancet*, 1994; 344, 1601-1606; K. Linde, N. Clausius, G. Ramirez, et al “*Are the Clinical effects of homeopathy placebo effects? A meta-analysis of Placebo-controlled trials*” *Lancet*, 1997; 350; 834-843;
- [45] M. Weiser, W. Strosser, P.Klein “*Homeopathic vs conventional treatment of vertigo: A randomized double-blind controlled clinical study*” *Archives of otolaryngology-Head and Neck Surgery*, 1998; 124;879-885;
- [46] J.Jacobs, L. Jimenez, S. gloyd, “*Treatment of acute childhood diarrhea with homeopathic medicine: A randomized clinical trial in Nicaragua*” *Pediatrics*, 1994; 93: 719-25; J

- Lamont "Homeopathic treatment of attention deficit hyperactivity disorder: a controlled study" *British Homeopathic Journal*, 1997; 86:196-200;
- [47] J. Dittmann and G. Harish, "Characterization of differing effects caused by homeopathically prepared and conventional dilutions using cytochrome P245 2E1 and other enzymes as detection systems" *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 1996, 2:2,279-290;
- [48] K.Linde, W.B. Jonas, D. Melchart, D. et al, "Critical Review and meta-analysis of Serially Agitated Dilutions in Experimental toxicology" *Human and Experimental Toxicology*, 1994, 13:481-92;
- [49] P.C: Endler, W. Pongratz, G. Kastberg, et al., "The effect of Highly Diluted Agitated Thyroxine on the Climbing Activity of Frogs" *Veterinary and Human Toxicology*, 1994, 36:56;
- [50] E. Ernst, T. Saradeth, and K.L.Resh "Complementary treatment of varicose veins: a Randomized Placebo- controlled, Double-blind trial" *Phlebology*, 1990, 5:157-163;
- [51] Davenas E, Beauvais F., Amara J., Robinson M., et al "Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE" *Nature*, 1988; 333:816-818
- [52] C.N. Shealy, MD, R.P. Thomlinson, V. Borgmeyer "Osteoarthritic Pain: A Comparison of Homeopathy and Acetaminophen". *American Journal of Pain Management*, 1998; 8: 89-91
- [53] J.Kleijnen, P.Knipschild, G.ter Riet "Clinical Trials of Homeopathy",1991,302: 316-323
- [54] Wurmser,L. and Ney,J "Mobilisation de l'arsenic fixé chez le cobaye, sous l'action de doses infinitesimales d'arsenate de sodium". *Thérapie*, 1955 ; 10 : 625-638 ;
- [55] Bildet, J Guere, J.M., Saurel ,J., Aubin , M. Demerque, D. and Quilichini, R. "Etude de l'action de différentes dilutions de Phosphorus sur l'hépatite toxique du rat" *Ann. Homéop. Fr.*,1975; 4: 425-432;
- [56] Poitevin, B. "Est-il possible d'évaluer l'homéopathie" *Homeopathie Franc.*,1988; 76 : 93-100 ; Conforti, A., Signorini,A. and Bellavite,P "Effect of high dilutions of histamin and other natural compounds on acute inflammation in rats ."In: *Omeomed92* (C.Bornoroni ed). Editrice Compositori, 1993,Bologna: 163-169;
- [57] Davenas, E., Poitevin, B. and Benveniste,J. "Effect on mouse peritoneal macrophages of orally administered very high dilutions of silica." *Eur. J. Pharmacol.* 1987; 135: 313-319;
- [58] Bastide, P., Aubin , B and Baronney, S "Etude pharmacologique d'une préparation d'Apis mel. (7 CH) vis-à-vis de l'érythème aux rayons U.V. chez le cobayes albinos", 1975 *Ann. Homeopth. Fr* 3 :289-294 ;
- [59] N.C.Sukul, A.Sukul "High Dilution Effects: Physical and Biochimica Basis" *Kluwer Academy*,2004
- [60] Cambar, J., Desmoulier, A., Cal, J.C. and Gullemain, J. « Mise en évidence de l'effet protecteur de dilutions homéopathiques de Mercurius corrosivus vis-à-vis de la mortalité au chlorure mercurique chez la souris » *Ann. Homéop. Fr* 1983 ; 5 :160-167
- [61] Guillemain , J., Cal , J.C., Desmoulières, A., Tetau, M. and Cambar, J "Effet protecteur de dilutions homéopathiques de métaux néphrotoxiques vis-à-vis d'une intoxication mercurielle. » *Cah. Biothérapie* 81 suppl,1984, 27-34
- [62] De Gerlache, J. and Lans, M. , *Modulation of experimental rat liver carcinogenesis by ultra low doses of the carcinogens.* "1991 In. *Ultra Low Doses* (C. Doutremepuich, ed) Taylor and Francis, London: 17-26
- [63] L.Betti, .Brizzi, D.Nani, MD, M.Peruzzi "A pilot statistical study with homeopathic potencies of Arsenicum Album in Wheat germination as a simple model" *British Homeopathic Journal*,1994; vol.83: 196-201, n.4;
- [64] Boiron J, Marin M. "Action d'une 15 C H de sulfate de cuivre sur la culture de *Chlorella vulgaris*." 1971, *Ann Hom Franc* 13 :539-549 ; Boiron J, Zervouacki, " Action de dilutions infinitesimales d'arsenate de sodium sur la respiration de cleoptiles de blé."1962, *Ann Hom Fr* 5 :738-742 ;

- [65] Auquier JP, Moens P, Martin Pl, " *Recherche de L'action dedilutions homèopathiques sur les vegetaux .II*"1982, Pharmacie Belgique 37 :117-134 ; Bornoroni C. , "Synergism of action between indoleacetic acid (IAA) and diluted solutions of C_aCO_3 on the growth of oat coleoptiles ." 1992, Berlin J Res Hom 1 :275. ; L.Betti, M. Brizzi, D.Nani, M. Peruzzi British Hom. Journal , 89 (2000) 1985
- [66] Boiron,J., Abecassis, J., Cotte, J. and Bernard, A.M "L'etude de l'action de dilutions hannemanniens de chlorure mercurique sur l'index mitotique de cultures de cellules animales » Ann.Homeop. Fr.1991; 23 :43-49
- [67] A. Brack, J.Strube, P.Stolz, H.Decker "Effects of ultrahigh dilutions of 3,5-dichlorophenol on the luminescence of the bacterium *Vibrio Fischeri*" Biochimica and Biophysica Acta 2003; 253-260
- [68] L.Betti, M. Brizzi, D.Nani, M. Peruzzi « *Effect of high dilutions of Arsenicum album on wheat seedlings fromseed poisoned with the same substance* », British Hom. Journal , 86 (1997) 86
- [69] Poitevin, B., Aubin, M. and Benveniste, J. (1985) « *Effect d'Apis Mellifica sur la degranulation des basophiles humains in vitro* ». Homéopathie Franc. 73: 193-198. ;
- [70] Poitevin, B., Aubin, M. and Benveniste, J. (1986) « *Approche d'une analyse quantitative de l'effet d'apis mellifica sur la degranulation des basophiles humains in vitro* ». Innov. Tech. Biol. Med. 7: 64-68.
- [71] Poitevin, B., Davenas, E. and Benveniste, J. (1988a) "*In vitro immunological degranulation of human basophils is modulated by Lung histamine and Apis mellifica*". Brit. J. Clin. Pharmacol. 25: 439-444 ;.
- [72] Poitevin, B. (1988b) « *Est-il possible d'évaluer l'homéopathie* ». Homéopathie Franc. 76: 93-100. Poitevin, B. (1990)" *Scientific bases of homeopathy*". In: Homeopathy in Focus. VGM Verlag fur Ganzheitmedizin, Essen: 42-69.
- [73] N.C.Sukul, A.Sukul "*High Dilution Effects: Physical and Biochemical Basis*" Kluwer Accademy,2004
- [74] Popp, F.A. (1990) Some elements of homeopathy. *Br. Hom. J.* 79: 161-166.;
- [75] Smith, C.W. (1990) Homeopathy, structure and coherence. In: *Homeopathy in Focus*. VGM Verlag fur Ganzheitsmedizin, Essen: 96-104.; ;
- [76] Berezin, A.A. (1994) Ultra high dilution effect and isotopic self-organisation. In: *Ultra High Dilution* (P.C. Endler and J. Schulte, eds.). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht: 137-169.
- [77] Schulte, J. (1994) Conservation of structure in aqueous ultra high dilutions. In: *Ultra High Dilutions* (P.C. Endler and J. Schulte, eds.). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht: 105-115.
- [78] Shepperd, J. (1994) Chaos theory: Implications for homeopathy. *J. Am. Inst. Homeopathy* 87: 22-29; Matsumoto, J. (1995) Molecular mchanism of biological responses to homoeopathic medicines. *Med. Hypoth.* 45: 292-296;
- [79] Smith, C.W. (1989) Coherent electromagnetic fields and bio-communication. In: *Electromagnetic Bio-Information* (Popp, F.A., Warnke, U., Konig, H.L., Peschka, W., eds.) Urban and Swarzenberg, Munchen: 1-17; Anagnostatos, G.S.,
- [80] Vithoukaskas, G., Garzonis, P. and Tavouxoglou, C. (1991) A working hypothesis for homeopathic microdiluted remedies. *Berl. J. Res. Hom.* 1 (3): 141-147; Vithoukaskas *et al* " A theoretical model for the study of the behaviour of small clusters in water" (2003) International Accademy of Classical Homeopathy
- [81] Shepperd, J. (1994) Chaos theory: Implications for homeopathy. *J. Am. Inst. Homeopathy* 87: 22-29. Shinbrot, T., Grebogi C., Ott, E. and Yorke, J.A. (1993) Using small perturbations to control chaos. *Nature* 363: 411-417;
- [82] Bellavite, P. and Signorini, A. (1995a) Homeopathy: a frontier in medical science. *Controlled studies and theoretical foundations*. North Atlantic Books, Berkeley, CA.
- [83] F. Martin and H. Zipse, Charge distribution in the water molecule - A comparison of methods, *J. Comput. Chem.* **26** (2005) 97-105
- [84] S.J. Suresh and V.M.Naik, *J.Chem.Phys.*113 (2000) 9727-9732

- [85] C.N.R. Rao, Theory of hydrogen bonding in water, in F. Franks (Ed, Water A comprehensive treatise, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972) pp. 93-114
- [86] M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, S. Huotari, T. Buslaps, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson and K. Hämäläinen, Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 084504
- [87] Available on <http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html>
- [88] Osamu Mishima and H. Eugene Stanley, *Nature* 392 (1998)
- [89] R.Torre, P.Bartolini & R. Righini *Nature* 428 (2004) 296-299
- [90] G. Wilse Robinson, C. H. Cho and G. I. Gellene *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7179-7182;
- [91] J.K. Gregory and D.C. Clary *Science* 275 (1997) 814;
- [92] J. R. Errinton & P. G. Debenedetti *Nature* 409 (2001) 318-321; A. A. Zavitsas *J.Phys. Chem.B* 105 (2001) 7805-7817;
- [93] L.J. Plug & B.T. Werner *Nature* 417 (2002) 929; M. E. Tuckerman, D. Marx & M. Parrinello *Nature* 417 (2002) 925; C. A. Angeli et al *Phys. Chem* 2000, 2, 1559-1566;
- [94] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev, The spatial structure in liquid water, *Science* **265** (1994) 1219-1221
- [95] J. L. Finney, The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment, *J. Mol. Liquids*, **90** (2001) 303-312.
- [96] M. Henry, Nonempirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies, *ChemPhysChem* **3** (2002) 561-569
- [97] P.Debye and E. Hückel, *Physk. Z.*,24 (1923) 384; 25 (1924) 97
- [98] W.Weaver "Science and complexity", American Scientists, 1948
- [99] G.J.Klir "Facets of systems science".Plenum press 1991]
- [100] W.R.Ashby "Principles of the self-organizing system. In:Principles of self-organization, H. Von Foerster and G.W.Zopf (Eds) Pergamon press, 1962
- [101] I.Prigogine e I.Stengers ."Order out of Chaos".Bantam, New York 1984
- [102] I.Prigogine, P. Glansdorff, "Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations". Wiley, New York, 1971
- [103] I. Prigogine "Le leggi del caos". Ed. Laterza, 2003
- [104] V.Vitagliano "Appunti sulla termodinamica dei processi irreversibili".Ed. Liguori, Napoli 2004
- [105] E.Morin "Introduzione al pensiero complesso"Sperling e Kupfer,Milano 1993
- [106] TAYLOR G.L, *Roy. Soc. Phil. Trans. (London) A.* 223, 289 (1923).
- [107] CHANDRASEKHAR S., *Hydrodynamics and Hydromagnetic Stability*, Oxford,1961
- [108] BÉNARD H.,*Rev. Gen. Sci. Pure Appl.* 12,1261(1900).
BÉNARD H., *Les Tourbillons cellulaires dans une nappe liquido transportant de la chaleur par convection en regime permanent*, *Ann. de Chimie et de Physique*23,62(1901).
- [109] LORD RAYLEIGH, *On Convection Currents in a Horizontal Layer of Fluid where the Higher Temperature is on the Under Side*, *Phil. Mag.* 32, 529, (1916).
- [110] KOSCHMIEDER E.L., *Instabilities in Fluid Dynamics*, in: HAKEN H. ED., *Synergetics. A Workshop*, Springer, Berlin, 1977, p. 70-78.
- [111] SWINNEY H.L., GOLLUB J.P., *The transition to turbulence*, *Physics today*, 31,41(1978)
- [112] I.Prigogine-I.Stengers "La nuova alleanza. Metamorfosi della scienza",Einaudi,Torino 1933
- [113] . Prigogine, "La nascita del tempo", Bompiani, Milano, 1988
- [114] R.Haase "Thermodynamics of irreversible processes", 1969
- [115] B.H.Mahan, R.J.Myers, *Chimica*.3^a edizione, ed.Ambrosiana,1987
- [116] G.Bianchi, T. Mussini "Fondamenti di elettrochimica" Ed. Masson 1993;
- [117] C.J.T. de Grotthuss, "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique" *Ann. Chim. LVIII* (1806) 54-74;
- [118] E.Gileadi, E. Kirowa-Eisner, *Electrochimica Acta* 51,6003-6011 (2006)

- [119] T.S. Light and S.L.Licht, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 23-27
- [120] G. Castronuovo, V.Elia and F.Velleca, *Curr.Top.Solution Chemistry*.,2 (1997) 125
- [121] W. G. McMillan Jr and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 276
- [122] Friedman and Krisnann, *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 119.
- [123] F. Franks, M. D. Pedley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 79 (1983) 2249;
- [124] J.J. Kozac, W. S. Knight and W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968)675; I. R. Tasker, R. H. Wood, *J. Solution Chem.*, 11(1982) 469;
- [125] C. Jolicoeur, G. Lacroix, *Canad. J. Chem.*, 54 (1976) 624;
- [126] M. Fujisawa, M. Maeda, S. Takagi and T. Kimura, *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 69 (2002) 841.
- [127] *Varian Spectra Manual*
- [128] *Approved by Standard Methods Committed, 1997*
- [129] M. Niccoli “ proprietà termodinamiche di soluzioni ad alta diluizione, tesi di dottorato, AA 1998-2001, univ. degli studi di Napoli Federico II
- [130] V. Elia, S. Baiano, I. Duro, E. Napoli, M. Niccoli, & L. Nonatelli, “ permanent Phisico-Chemical properties of extremely diluted aqueous solutions of homeopathic medicines “ *Homeopathy* (2004) 93, 144-150
- [131] V.Elia, L.Elia, M. Marchese, E.Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, *J. of. Mol. Liq.* (2006) accepted