

*DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE XX CICLO*

***Fenomeni e processi idroisteretici indotti  
da trattamenti meccanici nella soluzioni  
estremamente diluite***

Coordinatore  
Prof. A. Vitagliano

Candidata  
Maria Montanino

Tutore  
Prof. Vittorio Elia

Relatore  
Prof. G. Barone

*Abstract of the PhD Thesis*  
*Maria Montanino*

***Hydrohysteretic Phenomena of "Extremely Diluted Solutions" induced by mechanical treatments.***

The experimental work here reported deals with the problem area of the "extremely diluted solutions" and was prompted by some recent scientific papers on the properties of water. Recent years have witnessed a renewed interest of researchers in studying the properties of water, that appear increasingly unexpected and hardly framed within the current theories [1-11]. Some papers published in the last few years [12-19] involve a physical-chemical study of aqueous solutions obtained through an iterative process of successive dilutions and violent agitations in the vertical direction, called succussions, that produces "extremely diluted solutions", EDS. Through the iterated dilutions the concentration of the solute becomes negligible in a few steps. The chemical composition of the solutions obtained through such a protocol is exactly that of the solvent used to dilute. It follows that the EDS should behave as a solution of the same chemical composition, at least from a physical-chemical point of view. But these systems show different chemical-physical properties respect of their solvent. Their behaviour describes the EDS as complex systems, influenced by peculiar aspects of the preparation technique as well as the storage conditions.

The physical-chemical results allowed us to think that a supramolecular organization occurs in the EDS. Other works also have dealt with the physical-chemical properties of aqueous solutions that underwent a series of dilutions [12-13].

On the studied samples the following measurements were carried on: specific electrical conductivity, pH, heat of mixing with acid and basic solutions, electromotive force. These measurements were chosen in way to have a better comprehension of the interactions that occur in these systems. The experimental data obtained through these measurements were compared with that obtained studying solutions with the same chemical content, generally NaHCO<sub>3</sub>, but not treated with this peculiar way of preparation. The experimental results of the measurement of electrical conductivity, pH and heat of mixing always showed higher values for EDS when compared with the values due to their chemical content. Using these data the excess values of the parameters for the EDS were calculated as difference between the experimental value and the value due to the chemical content.

For these systems the electrical conductivity depends on the capability of  $H^+$  and  $OH^-$  ions to carry the electrical charge through the hopping mechanism suggested by Grotthüs [20]. The mobility of  $H^+$  and  $OH^-$  ions depends on the orientation of water molecules and on the structural organization of the solvent. The experimental results obtained by the electrical conductivity measurements led us to hypothesize that in the EDS the number &/or the intensity of the hydrogen bonds is changed. The pH excess values of the EDS samples suggest that the activity of the solvent is changed. Measurement of the electromotive force of NaCl solutions at different concentrations were made to verify this last hypothesis.

The EDS are complex systems: a lot of parameters are involved in their preparation method such as the active principle used as solute or the dilution degree. Also the chemical-physical behaviour is influenced by a lot of parameters as shown in our experiments. For this reason a systematic study on different parameters and their influence on the physical-chemical behaviour was carried on. In particular we studied the effect of time and other specific parameters on the physical-chemical properties of the EDS.

Measurements of electrical conductivity were periodically carried on a large number of solutions (about 200). Each sample was characterized by different active principle, dilution degree and chemical content. This study showed an increment of the conductivity excesses during the time but don't allow to distinguish the samples on the base of the active principle or the dilution degree because each sample had an his own temporal evolution. The same trend can be observed for the temporal evolution of the excess values of the heat of mixing. A surprising linear correlation was found between the excess value of heat of mixing and electrical conductivity, when studied at the same time, and the same correlation lasts at different ages of the samples. The temporal evolution of these parameters observed for the EDS led us to think that these solutions can be considered as far from equilibrium systems able to form dissipative structure. Maybe that the changes in the shape or in the dimension or in the quantity of the dissipative structures is the reason of the changes observed in the chemical-physical parameters. This hypothesis could also explain why each sample is an unicum and why we can't distinguish the samples considering the active principle or the dilution degree.

Supporting this hypothesis a very surprising correlation was found between the excess values of electrical conductivity and heat of mixing and the volume in which the samples are stored. In fact electrical conductivity measurements on the same sample but stored in different volumes (from 1 ml to 200 ml) showed that the samples stored in lower volumes have higher excess values. This can be explained considering water as a complex system, capable of auto-organizing as a

consequence of small perturbations, forming dissipative structures, and able to stay in a far from equilibrium state. Even the dependence of the parameters on the storage volume can be explained through the far from equilibrium hypothesis, in fact the samples received the same perturbation belonging from the preparation process and at the same time the same number of dissipative structures can be present in each sample, but obviously in the lower volumes these structures have a higher concentration than in the larger ones.

Considering the EDS as far from equilibrium systems in which a little perturbation is able to produce evident changes in the physical-chemical parameters we studied the effects of the simple dilution of these samples on their conductivity. The samples used in these experiments had a different initial excess values of electrical conductivity. As first the behaviour of electrical conductivity of  $\text{NaHCO}_3$  at several concentrations was found employing about 100 samples of  $\text{NaHCO}_3$  solutions whose exact concentrations were determined by atomic adsorption. For each sample the electrical conductivity was measured at different dilution ratio. The experimental electrical conductivity can be considered as the sum of the conductivity due to the chemical content ( $\text{NaHCO}_3$ ) and of the excess of conductivity which is present in all the dilution ratios. The trend of the experimental conductivities versus the dilution ratios, in the range of analysed concentrations, was linear. The initial conductivity excess only influence the slope of the linear correlation between the experimental electrical conductivity and the sodium concentration.

Because of the results obtained with the pH measurements, electromotive force measurements were made to verify the different activity of EDS used as solvent, when compared with solutions having the same chemical content but prepared without the preparation protocol of the EDS. These measurements were also a very good method to improve the comprehension of the interactions occurring in these systems.

The galvanic cell used for these measurements is:



The test solution (TS) is a  $\text{NaCl}$  solution at a known concentration. Experimentally measurements of electromotive forces of aqueous solutions of  $\text{NaCl}$  were carried on. Then known volumes of a solution at the same concentration of  $\text{NaCl}$ , but prepared using as solvent an EDS sample, were added to the test solution. In this way the concentration of  $\text{NaCl}$  in the test solution doesn't change but the solvent is a mix of water and EDS. The measurement system is sensitive only to the activity of  $\text{NaCl}$ , keeping the concentration constant, changes in electromotive force can be attributed only to a different value of mean ionic coefficient of  $\text{NaCl}$  in the two different solvents, water and mix of water and EDS. Consequently the difference in the electromotive force

can be attributed to the different activities of the two solvents. In fact, according to the Gibbs-Duhem equation, the chemical potentials of a mixture are related, this means that if the activity of the solute is changed only changing the solvent, the activities of the solvents are different. Experimentally two cases can happen: no change in electromotive force or positive change, increasing, in electromotive force. The latter case was verified in the 40% of the experiments. Initially the best conditions to carry on these experiments were found, especially we looked for the best range of concentration of NaCl. We found that between 0.5 and 1 m (mol/kg) differences in the electromotive force are more frequent. The measured differences in electromotive force go from 0mV up to 4 mV. It's necessary to underline that, according to Nernst equation, difference in electromotive force of 1 mV is produced by changing the concentration of NaCl of 10%, this is well over the experimental error. Moreover these experiments are not influenced by other unknown impurities eventually contained in the samples because the system is only sensitive to NaCl.

Using electromotive force data an analysis of the interaction occurring in the EDS was made through the calculation of the activity coefficients. Studying the activity of water as solvent is very complicated but these measurements allowed an indirect evaluation of it through the analysis of the activity coefficient of a solute, NaCl. The determination of the activity coefficients allowed to analyse the ion-solvent and ion-ion interactions in solution. Thanks to this study the experimental determination of activity coefficients of NaCl in water and in the mix solvent, Water-EDS, was possible. In this way, through the investigation of ionic interactions, informations on the structural modifications of the different solvents were obtained. This study is related with the general concept of water considered as a complex system in which even small perturbations are able to produce auto organization phenomena changing deeply the physical-chemical properties. In fact the differences in the activities of the solvents experimentally founded can be due to the different supramolecular organization of the solvents. For this reason the analysis of the experimental data was made considering the different kind of interaction which can be present in the mixed systems, water and EDS, because of the presence of molecular aggregates of water or dissipative structures. The mean activity coefficients of NaCl in water,  $\gamma_{\pm}^{H_2O}$ , are known, and it's possible to calculate the mean activities,  $a_{\pm}^{H_2O/EDS}$ , and the mean activity coefficients,  $\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$ , by the difference in electromotive force,  $\Delta E = E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS}$ , using the following expressions:

$$E_{H_2O} = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}^{H_2O}) = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \log C + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm}^{H_2O}$$

$$E_{H_2O/EDS} = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}^{H_2O/EDS}) = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \log C + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$$

Considering that the  $E^\circ$  values are the same for the two different solvents, the difference in electromotive force experimentally determined can be written as:

$$E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS} = 2 \cdot k \cdot (\log \gamma_{\pm}^{H_2O} - \log \gamma_{\pm}^{H_2O/EDS})$$

To calculate the values of  $\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$  is necessary to know the values of  $\gamma_{\pm}^{H_2O}$  which can be estimated through the Hückel equation when the molality of NaCl is  $< 1.2$  (mol/kg) or through an experimental equation,  $\gamma_{\pm}^{H_2O} = 0.66 - 0.022 \cdot m_{NaCl} + 0.013 \cdot m_{NaCl}^2$ , when the concentration of NaCl is  $> 1.2$  (mol/kg).

The activity coefficient is strongly influenced by the solute-solute interactions. Increasing values of the coefficient can be explained by decreasing in the interactions solute-solute. Such a behaviour could be attributed to an increase in the dielectric constant of the solvent. The value of the activity coefficients of NaCl in mixed solvent, water-EDS, are compatible with an increase in the dielectric constant of 5-10%.

It's possible to conclude that:

- 1) The excess in electric conductivity can be related to the changes in the supramolecular structure of the solvent water.
- 2) The temporal evolution of electrical conductivity is not proper of a system searching for an energetic minimum.
- 3) The decreasing of conductivity after reaching maximum in the temporal evolution confirm that in the systems there are no impurity which we didn't consider.
- 4) An interpretation self consistent with all the collected data can be the formation of dissipative structures.
- 5) The succession process in the preparation method could be the trigger for the formation of the dissipative structure and the reason of such anomalous behaviour.
- 6) The measurement of electromotive forces strongly support all the previous statements.

- [1] 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.
- [2] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 396 (1998) 329.
- [3] G.W. Robinson, C. Hee Cho and G. I. Gellene, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 7179.
- [4] S. Wourtersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker, *Science*, 278 (1997) 658
- [5] S. Wourtersen, H.J. Bakker, *Nature*, 402 (1999) 507.
- [6] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, G. Brown, R. J. Saykally, *Science*, 275 (1997) 814
- [7] S. V. Shevkunov, A. Vegiri, *J. Chem. Phys.*, 11 (1999) 9303
- [8] V. I. Lobyshev, R.E. Shikhliinskaya and B.D. Ryzhikov, *J. Mol. Liq.*, 82 (1999) 73.
- [9] S. Samal and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.*, (2001) 2224.
- [10] L. Rey, *Physica A*, 323 (2003) 67.
- [11] T.A Babushkina, T.P. Klimova, I.A. Yamskov, V.P. Yamskova, *J. Mol. Liq.*, 122 (2005) 84.
- [12] V. Elia and M. Niccoli, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 879 (1999) 241
- [13] V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.*, 61 (2000) 527
- [14] V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.*, 75 (2004) 815
- [15] V. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia . *J. Therm. Anal. Calor.*, 78 (2004) 331.
- [16] V. Elia, S. Baiano, I. Duro, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, *Homeopathy* 93 (2004), 144-150
- [17] V. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, and A. Ramaglia, *J. Solution Chem.*, 34 (2005) 947.
- [18] V. Elia, L. Elia, P. Cacace, E. Napoli, M. Niccoli, F. Savarese, *J. Therm. Anal. Calor.*, (2005) accepted .
- [19] S. Hahnemann, *Organon of Medicine*, 6th edn. (B. Jain Publishers, New Delhi, 1985).
- [20] C.J.T. de Grotthüs, *Ann. Chim.* LVIII, 1806, 54

# ***Capitolo 1***

## ***Rimedi omeopatici – le soluzioni estremamente diluite***

### ***1.1 L'omeopatia: concetti fondamentali***

L'omeopatia è una pratica medica che rientra nella sfera delle “medicine alternative” e ha origine dal lavoro del medico tedesco Samuel Hahnemann all'inizio del diciannovesimo secolo. Tale metodologia terapeutica è basata sulla “legge di similitudine”, secondo cui sostanze farmacologicamente attive, assunte da un soggetto sano, sono in grado di provocare un quadro sintomatologico simile a quello delle malattie che esse sono in grado di curare in un soggetto malato.

I farmaci omeopatici, detti “rimedi omeopatici”, consistono in soluzioni estremamente diluite di sostanze di origine animale, minerale e vegetale. Le soluzioni estremamente diluite, di seguito indicate con l'acronimo *EDS* (*Extremely Diluted Solutions*), sono ottenute attraverso l'iterazione di due processi: la diluizione e la dinamizzazione.

Hahnemann (1755-1843) sperimentò personalmente la validità terapeutica dei rimedi omeopatici [1] e, 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.

L'insieme delle patogenesi conosciute costituisce la “Materia Medica Omeopatica”, che comprende un gruppo di rimedi aventi un quadro sintomatologico di riferimento molto ricco: tali rimedi vengono detti policrestri e hanno un'applicazione clinica piuttosto estesa [2].

### ***1.2 Preparazione dei rimedi omeopatici – le soluzioni estremamente diluite***

La preparazione delle soluzioni estremamente diluite, che costituiscono i rimedi omeopatici, avviene seguendo un protocollo ben preciso, stabilito dalle varie farmacopee omeopatiche, a seconda del tipo di rimedio da realizzare. Le EDS sono generalmente preparate attraverso una

tecnica che prevede l'iterazione di due processi: la diluizione ed una violenta agitazione verticale, detta succussione.

Le varie diluizioni vengono effettuate a partire da *Tinture Madri (TM)*, cioè soluzioni concentrate di principio attivo, seguendo metodi differenti. Le tinture madri sono soluzioni idroalcoliche ottenute mediante estrazione del principio attivo con solventi, come per esempio alcool etilico, a cui si aggiunge acqua in varie percentuali. Se il materiale di partenza è insolubile, lo si polverizza, lo si miscela con lattosio e quindi lo si porta in soluzione con solvente idroalcolico.

I metodi di diluizione omeopatica sono detti decimali o centesimali, a seconda che la diluizione sia nella proporzione di 1:10 o di 1:100, e vengono effettuati con la procedura di seguito descritta. Per tinture madri solubili in acqua si parte da una soluzione all'1% in peso o in volume. Dopo la succussione questa soluzione rappresenta la 1 centesimale hanhemanniana (1 CH), preceduta dal nome o dalla formula del soluto. E' evidente che se la proporzione è di una parte su 9 parti di solvente si tratterà di una prima decimale hahnemanniana, o 1 DH. Per preparare la 2 centesimale hanhemanniana (2 CH), 1 parte di soluzione 1 CH è addizionato a 99 parti di acqua e la soluzione ottenuta viene succussa. Il procedimento viene continuato fino ad ottenere la diluizione desiderata.

Si può osservare che, già a partire dalla terza successiva diluizione centesimale (3 CH), la concentrazione del soluto risulta di poche parti per milione. All'aumentare del grado di diluizione, la composizione chimica delle soluzioni va velocemente verso quella del solvente utilizzato per le diluizioni, cioè acqua bidistillata o una soluzione idroalcolica.

### ***1.2.1 I Principi attivi***

I principi attivi utilizzati nei rimedi omeopatici sono reperiti in natura e possono avere diverse origini:

- Origine vegetale. Circa il 60% [3] 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* [4]. Sono, altresì impiegati, bulbi di *Allium sativa* e semi essiccati di *Nux vomica* e *Ignatia*.
- 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. [4]

- 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.

### **1.3 Risultati della ricerca**

Il modo d'azione delle sostanze somministrate ad alta diluizione, spesso al di là della soglia della presenza molecolare teorica, resta ancora inspiegato nonostante un numero crescente di lavori sperimentali in biologia e nella ricerca clinica. Negli ultimi anni l'ipotesi di una azione farmacologica specifica, anche nel caso di diluizioni estremamente elevate, ha spinto numerosi ricercatori a cercare i meccanismi che potrebbero intervenire nell'azione locale e generale dei rimedi usati in questa medicina alternativa.

Nelle sezioni successive viene riportato un breve resoconto dei risultati ottenuti nella ricerca scientifica, facendo una formale divisione fra risultati ottenuti in botanica, in ambito clinico ed infine nella ricerca di base chimico fisica.

#### **1.3.1 Studi clinici**

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. [5-16] 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* [18] 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.

Altri studi, sono stati condotti al fine di determinare i benefici economici scaturiti dall'utilizzo delle terapie omeopatiche [19-22].

### ***1.3.2 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[22-27]. In particolare in uno studio condotto da Cambar *et al* nel 1983[28] e ripreso da Guillemain *et al* nel 1984 [29] 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 [30] 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.[31-36]. Il gruppo di Boiron nel 1991, ha mostrato, attraverso lo studio dell'indice mitotico, che le colture di fibroblasti, se trattate con HgCl<sub>2</sub> 5 CH, sono protette da intossicazioni provocate da dosi molto alte di mercurio [37]. 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*[38].

Particolarmente interessante è lo studio condotto dal gruppo di ricerca di Bologna [39] 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 [40-41], 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 [41-42] dallo stesso gruppo di ricerca.

### **1.3.3 Studio chimico-fisico**

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 [43-50], 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 [51], 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

[52]. Le alte diluizioni di silice/lattosio, erano già state studiate da Davenas nel 1987, [53] che ne aveva dimostrato l'effetto biologico-stimolatorio sui macrofagi peritoneali del topo.

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 [54-58]. In un lavoro pubblicato nel 1992 [59] sono riportate misure di assorbimento UV ( $\lambda = 190$  nm) eseguite su campioni di alte diluizioni di *NaCl*, *HNO<sub>3</sub>* e *NaOH*. I risultati mostrano una diminuzione caratteristica dell'assorbimento.

Usando la tecnica della *termoluminescenza*<sup>1</sup>, Rey, nel 2003 in un articolo pubblicato su *Physica* [60-61], ha mostrato che alte diluizioni di *cloruro di litio* e *cloruro di sodio* ( $10^{-30}$  gcm<sup>-3</sup>) se irradiate con *raggi-X* e *raggi- $\gamma$*  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 Ipotesi di lavoro 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.
- ✓ L'azione farmacodinamica del principio attivo alle estreme diluizioni.

Per quanto riportato nel paragrafo precedente, esistono in letteratura un discreto numero di evidenze sperimentali che supportano la veridicità del principio di similitudine. E' stato mostrato che le droghe utilizzate nella preparazione dei rimedi esibiscono due effetti biologici diversi, a seconda delle dosi utilizzate [3]: 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

---

<sup>1</sup> 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- $\gamma$  etc., Quando il campione irradiato è riscaldato, si osserva l'emissione caratteristica di energia sotto forma di luminosità

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. [3].

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 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 [62-66], 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 [67-69], 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*<sup>2</sup> 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.

S. Samal e K. E. Geckeler, [70] hanno pubblicato, un interessante lavoro riguardante l'effetto della diluizione su alcune molecole, che formerebbero *clusters* di misura maggiore in diluizione, piuttosto che *clusters* più piccoli termodinamicamente più stabili.

Altri studiosi [65,71-72], 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.

---

<sup>2</sup> 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".

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

## Capitolo 2

### *L'acqua: struttura e proprietà*

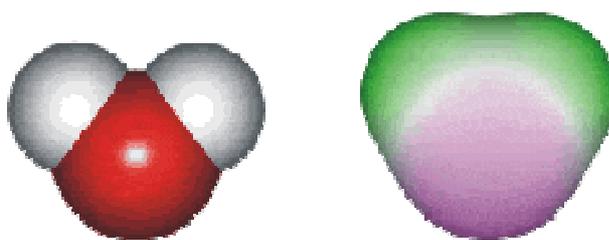
#### *2.1 Introduzione*

L'importanza dell'acqua quale fattore essenziale per la vita sul nostro pianeta, ed il ruolo preminente che, per la sua diffusione e per la sua profonda influenza, svolge nei fenomeni geologici ed in particolare geochimici, hanno condotto fin dall'antichità a considerare questo composto del massimo interesse. Fu vista infatti da Talete come *causa prima* e come *elemento essenziale* da Aristotele. La molecola dell'acqua presenta un caratteristico insieme di proprietà fisiche e chimiche che rende tra l'altro possibili i fenomeni biochimici e con essi la vita di tutti gli organismi animali e vegetali.

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.

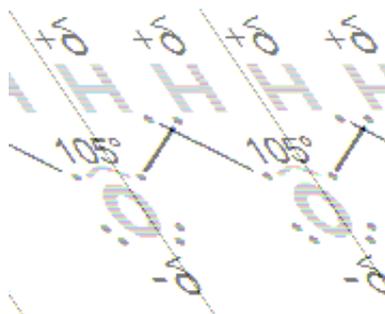
#### *2.2 Struttura della molecola*

Che l'acqua fosse costituita da idrogeno e ossigeno venne provato per la prima volta nel 1781, da Cavendish, il quale dimostrò la formazione di acqua allorchè l'idrogeno bruciava combinandosi con l'ossigeno dell'atmosfera. Il fatto che l'acqua fosse formata da molecole, ciascuna costituita da due atomi di idrogeno e da uno di ossigeno, venne definitivamente accertato solo nei primi decenni del secolo scorso.



*Figura 2.1*

Nella molecola dell'acqua i due legami, H — O — H, sono equivalenti e formano un angolo di circa  $105^\circ$  (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. 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 [73].

### **2.3 L'acqua in fase liquida**

Si può probabilmente affermare che il ruolo più importante dell'acqua, sia nei sistemi naturali che nei processi chimici realizzati dall'uomo, è quello che si riferisce a tale composto in qualità di solvente. La struttura dipolare dell'acqua favorisce la dissociazione e la solubilità dei sali e in generale delle sostanze a carattere polare.

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*.

Le caratteristiche peculiari del liquido acqua derivano dalla presenza del legame idrogeno, con il suo potenziale intermolecolare fortemente direzionale. Il legame idrogeno è il responsabile dell'arrangiamento tetraedrico locale caratteristico di tale liquido, ed è probabilmente ascrivibile a questo legame, la lunga lista di proprietà anomale dell'acqua.

### 2.3.1 Il legame idrogeno

Tra un atomo di idrogeno di una molecola d'acqua e l'atomo di ossigeno di un'altra molecola si stabilisce una attrazione che conduce alla formazione di un legame, il legame idrogeno, in virtù del quale le molecole d'acqua sono associate sia allo stato solido che allo stato liquido.

Nell'acqua, ogni atomo di idrogeno è legato covalentemente all'ossigeno di una molecola ( $470 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ma esibisce un'attrazione addizionale (circa  $23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) verso gli atomi d'ossigeno vicini appartenenti ad altre molecole, orientate favorevolmente [74]. Il legame idrogeno che ne scaturisce, è in parte di natura elettrostatica (circa il 90%) e in parte covalente e può essere approssimato dai legami  $H-OH \cdots OH_2$ ,  $HO^{\delta-} - H^{\delta+} \cdots O^{\delta-}H_2$  e  $HO^- \cdots H - O^+H_2$  [75]. Dagli studi H-NMR condotti, risulta che il chemical shift del protone coinvolto in un legame idrogeno cade a frequenze più alte, essendo meno schermato [76].

La forza di un legame idrogeno dipende dalla sua lunghezza e dall'angolo [77]. E' stato dimostrato che la forza del legame idrogeno decade esponenzialmente con la distanza. Alcuni ricercatori propongono come distanza massima per un legame idrogeno  $3 \cdot 10 \text{ \AA}$ .

Nel vapore acqueo ciascuna molecola si muove liberamente nello spazio e l'evaporazione dell'acqua corrisponde quindi alla rottura dei legami di idrogeno presenti nell'acqua liquida. L'acqua presenta perciò una tendenza minore a quella di altri composti di struttura analoga a passare allo stato di vapore e quindi un punto di ebollizione relativamente elevato. Anche il calore latente di evaporazione è elevato: presenta infatti il valore di  $539.5 \text{ cal g}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , che aumenta lentamente con il diminuire della temperatura.

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 [78].

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 2.3 [79] 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.

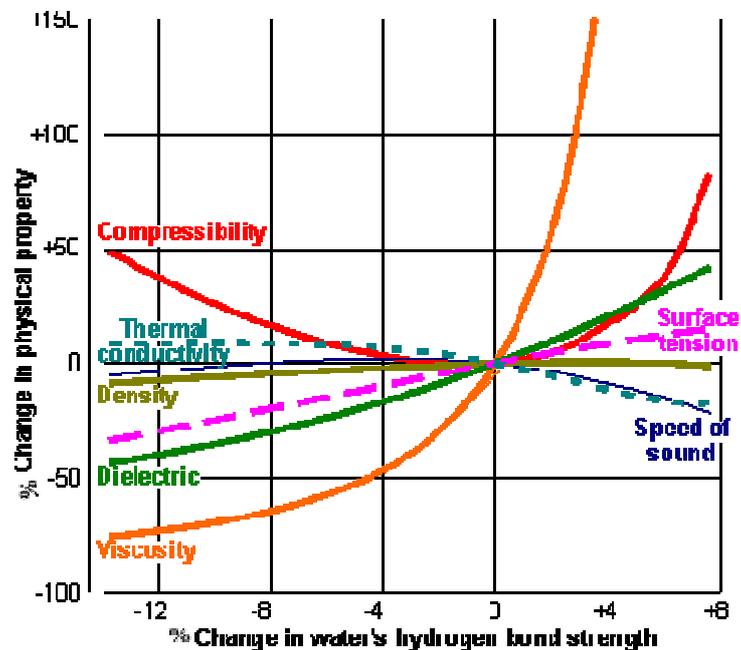


Figura 2.3 Variazione delle proprietà fisiche dell'acqua con la lunghezza del legame idrogeno

### 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.

**Tabella 1** Proprietà chimico fisiche dell'acqua

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

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.

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) [79].

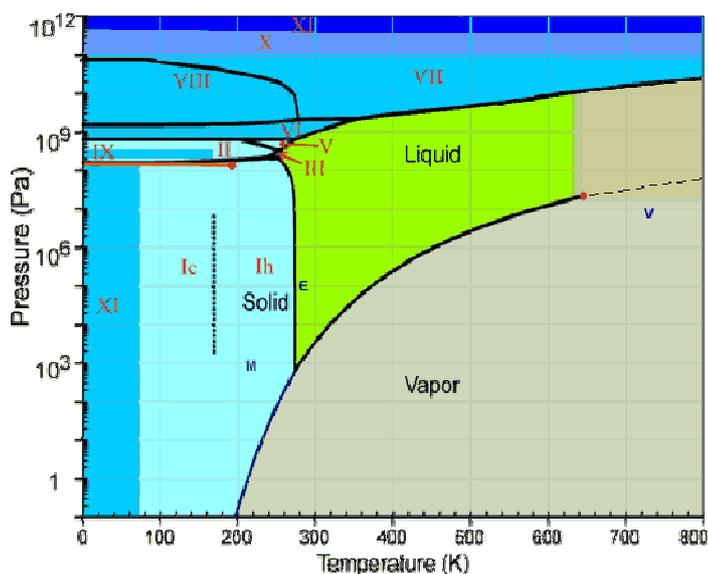


Figura 2.4 Diagramma di stato dell'acqua

## 2.4 Ipotesi sulla struttura del liquido Acqua

### 2.4.1 Funzione di distribuzione radiale

In contrasto con i solidi, per i quali esiste una precisa descrizione della struttura, la quantificazione dell'ordine strutturale nei liquidi, ha prodotto maggiori difficoltà. Le particelle di un liquido sono tenute insieme da forze intermolecolari, ma la loro energia cinetica è comparabile con l'energia potenziale per cui questi sistemi perdono l'ordine a lungo raggio caratteristico dei solidi cristallini. La migliore descrizione della struttura di un liquido si può ottenere con le funzioni di distribuzione radiale, di cui la più importante è la funzione di distribuzione di coppia (PDF, indicata con  $g$ ). La conoscenza della PDF ci permette, formando  $g\Delta R$ , di indicare la probabilità di rinvenire una particella nel campo  $dR$  a distanza  $R$  da un'altra. In vicinanza di una molecola di liquido, si registra un ordine residuo, perchè le particelle più vicine potrebbero conservare le posizioni originariamente possedute nel solido. Può ancora accadere che si riveli una sfera di vicini più prossimi a distanza  $R_1$  probabilmente anche una sfera di vicini immediatamente meno prossimi a distanza  $R_2$ . L'esistenza di tale *ordine a corto raggio* significa che la PDF oscillerà in vicinanza di  $R=0$ , con un picco in  $R_1$  ed uno più piccolo in  $R_2$ , e magari con una qualche struttura residua al di là di tale distanza.

La funzione di distribuzione radiale per l'acqua è nota ed una sua analisi attenta mette in luce che ciascuna molecola di acqua nel liquido è attorniata da altre quattro molecole, poste ai vertici di un tetraedro. In Fig. 2.5 è riportata la funzione di distribuzione radiale dell'ossigeno,  $g_{OO}(r)$  [80].

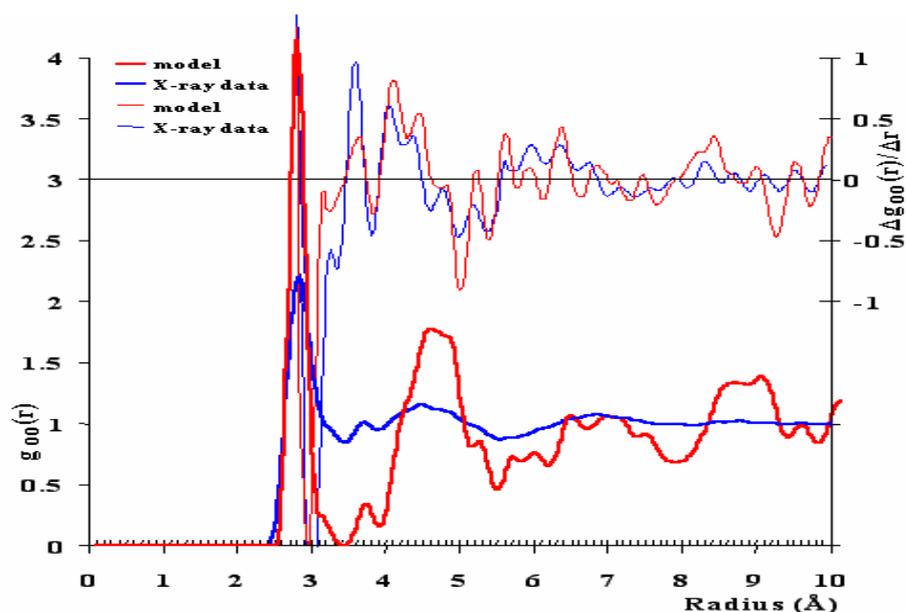


Fig. 2.5

La PDF si può anche calcolare sulla base di modelli che pongono alcune assunzioni sulle forze intermolecolari (in particolare i legami idrogeno). Il confronto fra la PFD sperimentale e quella teorica, può essere usato come verifica della validità di una teoria [81]. Poiché anche in un fluido costituito da sfere rigide, prive di interazioni attrattive, la PDF oscilla in vicinanza dell'origine, se ne deduce che uno dei fattori più importanti è costituito dal problema di accostare un gruppo di sfere rigide. La parte attrattiva del potenziale modifica questa struttura fondamentale, raccogliendo le particelle, una in vicinanza dell'altra. La difficoltà che si incontra nel dare una descrizione teorica dei liquidi, e quindi la pari importanza della parte attrattiva e repulsiva del potenziale.

#### ***2.4.2 Modelli Proposti***

Allo scopo di acquisire informazioni strutturali, le dinamiche vibrazionali del liquido acqua sono state ampiamente investigate, attraverso l'uso di varie tecniche, sia nella regione normale che in quella sottoraffreddata [82]. In letteratura sono stati proposti molti modelli, nei quali si ipotizza una gerarchia di strutture imposte dai legami idrogeno.

Particolarmente interessante è il modello proposto da E. Stanley [83], nel quale sono ipotizzati cinque differenti arrangiamenti locali, in accordo al numero di legami idrogeno. Fra questi, le unità a quattro legami giocano un ruolo speciale poiché esse tendono a clasterizzare in regioni finite le cui proprietà strutturali differiscono da quelle dell'ambiente circostante. Al diminuire della temperatura si genera un super-arrangiamento delle unità tetraedriche la cui estensione aumenta in un processo autocatalitico di crescita. La formazione di queste "strutture rilevanti" è la base su cui Stillinger e Weber [84] cercano di spiegare le anomalie dell'acqua a basse temperature. Il super-arrangiamento di unità tetraedriche, che si estende per più di 10 Å potrebbe essere responsabile di singolarità rivelate da molte proprietà termodinamiche al limite della regione di sottoraffreddamento. Di conseguenza ci si aspettano modificazioni strutturali in funzione della temperatura, che si riflettono nell'esistenza di alcuni processi di rilassamento termicamente attivati.

Le anomalie dell'acqua che avvengono nella regione di sottoraffreddamento sono state razionalizzate con la presenza, nel diagramma di stato dell'acqua, di una linea di transizione di fase liquido-liquido che termina in un punto critico [85]. Dai dati sperimentali è stata calcolata una possibile superficie di potenziale ed una corrispondente equazione di stato per l'acqua, dalla forma della quale sono state stimate le coordinate del punto critico.

Una migliore comprensione delle proprietà fisiche dei liquidi può essere ottenuta dallo studio della dinamica delle interazioni molecolari elastiche ed anaelastiche. Le interazioni anaelastiche possono essere indagate attraverso misure del tempo di vita delle vibrazioni molecolari. Particolarmente interessante è la misura di vita vibrazionale come funzione della temperatura, poiché in molti casi consente di comprendere i modi con cui l'energia del modo eccitato viene trasferita. Il modo di stretching-OH, molto sensibile alla struttura a legame idrogeno, mostra un aumento drammatico del tempo di vita vibrazionale nella transizione di fase da ghiaccio ad acqua e una dipendenza anomala dalla temperatura nella fase liquida. Nel ghiaccio, T1 è indipendente dalla temperatura probabilmente a causa della forte anarmonicità del modo del legame idrogeno. E' quindi possibile che il forte aumento di T1 nella transizione di fase e il suo aumento con la temperatura nella fase liquida risulti dalla concomitante diminuzione della forza media del legame idrogeno, anche se il preciso meccanismo di questo fenomeno non è noto.

Un largo numero di modelli sono stati proposti per l'acqua, allo scopo di chiarire la struttura di tale solvente.

Attraverso la spettroscopia laser che genera intensi impulsi mid-IR, sono state studiate le dinamiche vibrazionali ed orientazionali dei modi di stretching -OH di HDO in D<sub>2</sub>O [86]. Questo studio lascia ipotizzare che, rispetto alle dinamiche orientazionali, due diverse specie molecolari esistano nel liquido acqua.

Studi concernenti le proprietà dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione [87] hanno portato a considerare il liquido acqua composto da microdomini di due tipi strutturali molto differenti, dinamicamente interconvertenti.

Sono state effettuate misure di indice di rifrazione che hanno messo in evidenza alcuni aspetti di questa proprietà differenti dal comportamento della maggior parte dei liquidi. Queste differenze possono essere spiegate in termini di un modello di un legame a due stati per questo liquido. Diversamente da altre descrizioni, in questo modello entrambi i componenti della miscela hanno una struttura tetraedrica a legami idrogeno. Gli angoli O...O...O possono essere tetraedri regolari di 109.5° o fortemente ripiegati a circa 80°. Trasformazioni tra queste due forme sono state evidenziate sperimentalmente. Una semplice formulazione a due parametri basata su questo modello è capace di descrivere l'indice di rifrazione dell'acqua, entro un'accuratezza di 10<sup>-4</sup>÷10<sup>-5</sup>. L'accordo coi dati sperimentali raggiunto con questo modello semplificato, fornisce un ulteriore forte supporto nella descrizione a due stadi di questo liquido.

E' stato sperimentalmente evidenziato [88] che l'acqua possiede una debole luminescenza nella regione dello spettro del vicino UV. E' stato stabilito che l'acqua possiede due ampie bande di luminescenza: con un massimo a 360 nm ed uno a 410nm. L'intensità di queste bande varia fino al

20% tra diversi campioni, e dipende dal tempo di conservazione del campione esaminato e dall'aggiunta di tracce di sostanze luminescenti e non.

In soluzioni molto diluite il meccanismo di Foster della migrazione dell'energia d'eccitazione non può essere realizzato. A seguito di ciò, la variazione della luminescenza del campione può essere spiegata solo dal cambiamento nell'efficienza del trasferimento dell'energia d'eccitazione dall'assorbimento ai centri d'emissione attraverso il solvente. Cambiamenti nelle proprietà dell'acqua potrebbero influenzare profondamente l'efficienza nella migrazione dell'energia d'eccitazione. Il fenomeno osservato non può essere ridotto alla luminescenza di composti, ma sembra essere il risultato della struttura dell'acqua. La lunga durata di un sistema acquoso, che eccede i tempi molecolari, e l'effetto di concentrazioni molto basse permettono di considerare l'acqua e le soluzioni estremamente diluite come sistemi auto-organizzanti. L'interruzione dell'equilibrio nella struttura dell'acqua causa riallineamenti a lunga scala della struttura del liquidocce possono avere sia carattere reversibile che irreversibile [88].

## *Capitolo 3*

### *Termodinamica delle soluzioni elettrolitiche*

#### *3.1 Introduzione*

Data l'importanza fondamentale dell'acqua nei sistemi biologici ed il suo largo impiego in molti processi industriali, le proprietà termodinamiche delle soluzioni acquose sono di notevole interesse. La teoria delle soluzioni ideali è valida soltanto in un intervallo ristretto di concentrazione di soluto, la maggior parte delle soluzioni non esibisce un comportamento ideale, in particolare le soluzioni ioniche presentano deviazioni ben definite dall'idealità già per soluzioni piuttosto diluite.

#### *3.2 Soluzioni elettrolitiche*

Si definiscono elettroliti quelle sostanze che in fase liquida, soluzione o fase pura, conducono la corrente elettrica con trasporto materiale, cioè ad opera di ioni.

Le soluzioni elettrolitiche sono la classe più diffusa di conduttori ionici comprendono soluzioni acquose, non acquose e miste di soluti ionofori e ionogeni.

I soluti ionofori sono solidi ionici, il cui reticolo cristallino è tenuto insieme da forze elettrostatiche tra ioni di carica opposta. Quando un cristallo ionico è posto in un solvente le forze elettrostatiche vengono ridotte in relazione con il valore della costante dielettrica del solvente. Ne consegue lo smantellamento del reticolo cristallino e la mobilità degli ioni che, in soluzione, sono in grado di migrare sotto l'azione di un campo elettrico. In oltre, la polarità delle molecole del solvente fa sì che queste attraggano gli ioni presenti in soluzione dando luogo, tramite interazioni elettrostatiche ione-dipolo, ad aggregati di maggiori dimensioni. Ioni solvatati, in cui lo ione risulta attorniato da molecole di solvente.

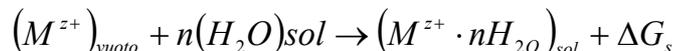
I soluti ionogeni sono sostanze con legame covalente che possono dar luogo alla formazione di ioni in soluzione tramite l'interazione chimica acorto raggio tra le molecole di soluto e le molecole di solvente.

### 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. In acqua, per esempio, 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  $\epsilon$ , e lo ione è considerato come una sfera rigida di raggio  $r_c$  e di carica  $z_1e$ , 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.

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

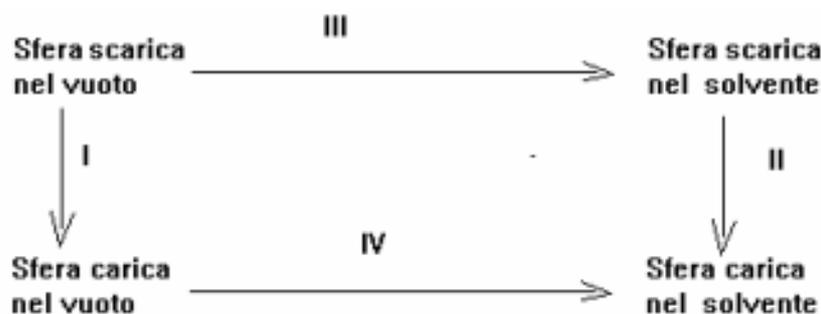


Figura 3.1 – Schema del ciclo di Born, per il calcolo della variazione di energia libera.

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

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  $\epsilon$  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:

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

Ne deriva, quindi, che l'interazione io e-solvente è una funzione lineare del reciproco del raggio dello ione.

I valori teorici così calcolati risultano però troppo grandi rispetto a quelli empiricamente determinati. Un miglioramento si ha se si prendono in considerazione i raggi effettivi degli ioni, in modo da tener conto indirettamente della struttura del solvente trascurata dal modello di Born. Lo stesso miglioramento si ottiene supponendo che la costante dielettrica microscopica in prossimità dello ione sia inferiore rispetto a quella macroscopica del solvente.

Se si vuole considerare il ruolo del solvente in queste interazioni è necessario ammettere che in prossimità dello ione v'è uno strato di molecole di solvente completamente sottratte all'azione ordinatrice che regola la struttura del solvente; questo strato costituisce il guscio primario di solvatazione e si muove solidalmente allo ione determinandone le proprietà di trasporto. Lontano dallo ione la massa di solvente, che non risente della sua presenza, mantiene inalterata la sua struttura. Tra il guscio primario di solvatazione e la massa del solvente esiste una zona di transizione (guscio secondario di solvatazione) in cui la struttura del solvente è perturbata dalla presenza dello ione, senza che lo ione arrivi ad imporre la sua forza ordinatrice.

### ***3.4 Interazione ione-ione: teoria di Debye e Hückel***

La forte deviazione dall'idealità delle soluzioni elettrolitiche risiede nelle interazioni elettrostatiche che si creano tra gli ioni i cui effetti si ripercuotono anche a grande distanza .

Nel 1923 Debye e Hückel [89] formularono una teoria sugli effetti dell'attrazione interionica che è di enorme valore nella trattazione pratica delle soluzioni elettrolitiche. 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<sup>-1</sup> 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,  $\gamma$ , 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.

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

Dove  $\mu^{id}$  è il potenziale chimico della soluzione diluita ideale.

### ***Coefficienti di attività medi***

Indicando con  $\mu_+$ , il potenziale chimico di un catione monovalente  $M^+$ , e con  $\mu_-$ , 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.

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

Introducendo il coefficiente di attività medio ionico si ha:

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

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  $\epsilon$ , e di permittività relativa  $\epsilon_r$ , 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*  $\rho_i$ , 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  $\rho_i$  e  $\phi_i$ . L'energia di uno ione di carica  $z_i e$ , ad una distanza alla quale sperimenta il potenziale  $\phi_i$  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:

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

La densità di carica  $\rho_i$ , 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  $F = eN_A$ ,  $N_A$  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  $\rho$  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,  $\phi_{atm}$ . Tale potenziale è dato dalla differenza fra il potenziale totale espresso nell'equazione (3.19), e quello dovuto allo ione centrale in quanto tale:

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

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:

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

Tuttavia, ai fini della neutralità deve essere  $pz_+ + qz_- = 0$ , per cui

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

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:

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

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*

## *Soluzioni reali*

### *4.1 Introduzione*

La descrizione completa di una soluzione reale binaria richiede informazioni sui tre tipi di interazioni che in essa si stabiliscono: solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto. Una soluzione binaria si definisce reale quando queste interazioni sono tutte diverse. In tal caso, non solo il mescolamento si può accompagnare ad una variazione d'entalpia, ma si possono verificare ulteriori contributi all'entropia dovuti alla tendenza delle particelle di uno dei componenti ad aggregarsi tra loro invece di mescolarsi liberamente con le particelle dell'altro componente.

Misure di proprietà termodinamiche sono state ampiamente utilizzate per ottenere informazioni su tali interazioni. Sono state così determinate proprietà termodinamiche come volumi parziali molari, capacità termiche parziali molari, calori di diluizione e calori di mescolamento di soluzioni acquose.

In questo capitolo saranno illustrate le relazioni termodinamiche che hanno consentito la determinazione dell'entalpia di mescolamento e verranno espressi i criteri che hanno permesso di ricavare l'attività di soluti in soluzione e, quindi, informazioni sull'attività del solvente.

### *4.2 Calore di diluizione*

L'entalpia molare di diluizione  $\Delta H_{\text{dil}}$  [90] che rappresenta il calore sperimentale,  $Q$ , per mole di soluto,  $n_2$ , può essere determinata attraverso un processo che consiste nell'aggiunta di solvente alla soluzione di molalità iniziale  $m_1$  fino alla concentrazione finale  $m_f$ . L'entalpia di diluizione per mole di soluto,  $\Delta H_{\text{dil}}$ , può essere espressa in termini di entalpia relativa od eccesso. La differenza fra l'entalpia parziale molare in soluzione e quella nello stato di riferimento si chiama entalpia molare relativa e si indica col simbolo  $L$

$$L_2 = \overline{H}_2 - \overline{H}_2^0 = -\nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right) \quad (4.1)$$

$$L_2 = A_H \left( \frac{\nu}{2} \right) \left| z_+ z_- \right| \sqrt{I} \quad (4.2)$$

Con

$$A_H = -2.303RT^2 A_\gamma^3 \left[ \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{\alpha}{3} \right] \quad (4.3)$$

Dove  $\alpha$  è il coefficiente d'espansione termico. Il valore di  $A_H$  per l'acqua a 25°C è 2.88 kJ/mol.

Quando la soluzione estremamente diluita è scelta come soluzione di riferimento, l'entalpia relativa di una data soluzione è data da:

$$L = H - n_1 H_1^0 - n_2 H_2^0 \quad (4.4)$$

Dove  $H_1^0$  e  $H_2^0$  sono rispettivamente l'entalpia parziale molare del solvente puro e del soluto a diluizione infinita. Dall'equazione (4.4) si può ricavare l'entalpia di diluizione nel caso in cui il solvente è addizionato alla soluzione:

$$\Delta H_{dil} = \frac{(L^f - L^i)}{n_2} \quad (4.5)$$

Dove  $L^i$  e  $L^f$  sono rispettivamente le entalpie relative della soluzione iniziale e finale. La quantità  $L/n_2$  può essere espressa come una polinomiale nella molalità  $m$  della soluzione

$$\frac{L}{n_2} = A_1 m^{1/2} + A_2 m + A_3 m^{3/2} + \dots \quad (4.6)$$

dove i coefficienti  $A_i$  sono parametri aggiustabili.

Un'alternativa è quella di usare l'entalpia per kg di solvente. Per una soluzione binaria possiamo utilizzare l'entalpia eccesso per kg di solvente  $H^E(m)$ .

Si definisce una proprietà eccesso  $J^E$  relativa ad una soluzione da  $n$  componenti, di cui 1 sia il solvente, e da 2 a  $n$  i soluti, contenete 1 kg di solvente, nel modo seguente:

$$J^E(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n) = J(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n) - \sum m_i \overline{J_i^0} - J_{ID} \quad (4.7)$$

Dove  $J$  è la proprietà assoluta,  $\overline{J_i^0}$  rappresenta le proprietà parziali molari di ciascun soluto e  $J_{ID}$  è la proprietà delle soluzioni ideali corrispondente. Per l'entalpia eccesso relativa ad un ammontare di soluzione contenente 1 kg di solvente si ha:

$$H^E = H - H_1^0 - \sum m_i H_i^0 \quad (4.8)$$

Per l'entalpia infatti il termine ideale è per definizione nullo. Ovviamente le grandezze eccesso sono correlate dalle stesse relazioni che legano le proprietà termodinamiche assolute.

Il calore di diluizione di una soluzione contenete  $n$  soluti si può ricavare secondo lo schema:

$$\begin{aligned} & (\sum n_i \text{ moli di } x / A \text{ Kg di solvente}) + B \text{ Kg di solvente} = \\ & = (\sum n_i \text{ moli di } x / A \text{ Kg di solvente} + B \text{ Kg di solvente}) \end{aligned}$$

Dove  $n_i$  è il numero di moli del componente  $i$ ,  $A$  sono i chilogrammi di sovente nella soluzione e  $B$  quelli nel diluente.

La variazione di entalpia che si ha in seguito alla diluizione di una soluzione contenente  $n$  soluti, è legata alla corrispondente entalpia eccesso,  $H^E$  come segue:

$$\Delta H_{dil} = H^E(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n)^f - A/(A+B)(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n)^i \quad (4.9)$$

$$= H^E(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n)^f - \left( \frac{m_2^f}{m_2^i} \right) H^E(m_2, \dots, m_i, \dots, m_n)^i \quad (4.10)$$

Secondo la teoria di McMillan and Mayer [91] applicata alle soluzioni di elettroliti, le proprietà termodinamiche eccesso possono essere espresse come serie di potenze in funzione della concentrazione dei soluti (frazioni molari, molarità e molalità) [92]. Le potenze delle concentrazioni saranno frazionarie e per il significato stesso della teoria tutte le deviazioni dall'idealità sono attribuite alle interazioni fra coppie, triplette etc. di molecole di soluto della stessa specie o di specie differenti. Ad esempio per l'entalpia di una soluzione binaria si scriverà:

$$H^E(m_x) = Am_x^{1/2} + Bm_x + Cm_x^{3/2} + \dots \quad (4.11)$$

Il significato fisico dei coefficienti viriali è legato al processo per cui due molecole di soluto, prima in soluzione diluita dove prevalgono le interazioni soluto solvente, sono condotte ad una distanza finita, tale da rendere operative le interazioni soluto-soluto mediate dal solvente [93]. L'entalpia di diluizione è un caso particolare dell'entalpia di mescolamento.

Nel corso del mio dottorato sono state effettuate misure di calore di mescolamento delle soluzioni estremamente diluite, con soluzioni ponderali di soluti di acidi e basi forti.

### ***4.3 Coefficienti d'attività di soluzioni elettrolitiche***

Il metodo sperimentale di determinazione dei coefficienti di attività delle soluzioni di elettroliti è essenzialmente un metodo elettrochimico che implica una misura di attività del soluto, attraverso misure di f.e.m di opportune celle galvaniche in cui sono stati impiegati elettrodi ionosensibili a membrana. Un esempio è la cella sensibili all'attività del cloruro di sodio. La cella utilizzata per la misura è del tipo:



in cui vi è un elettrodo sensibile agli ioni sodio e uno sensibile agli ioni cloruro. Il potenziale del soluto nell'analita dipende dalla sua attività,  $a_{\pm}$ , e quindi dal prodotto della sua concentrazione,  $m$  (mol/kg), e del suo coefficiente medio ionico  $\gamma_{\pm}$ :

$$E = E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}) = E^{\circ} + 2 \cdot k \log m + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm} \quad (4.12)$$

A seconda dell'intervallo di concentrazione utilizzato, per esprimere il coefficiente di attività medio ionico si possono utilizzare le seguenti relazioni:

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (\text{equazione limite di Debye-Hukel}) \quad (4.13)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (\text{equazione di Debye-Hukel}) \quad (4.14)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (\text{equazione di Hukel}) \quad (4.15)$$

L'equazione 4.13 è usata per  $m \leq 5 \cdot 10^{-3}$  (mol/kg), la 4.14 copre un intervallo maggiore, cioè fino a  $m \leq 5 \cdot 10^{-2}$  (mol/kg), l'equazione di Hukel si estende fino a concentrazione unitaria.

Nelle tre equazioni riportate, il termine  $(A|z_+z_-|\sqrt{I})$  rappresenta l'effetto delle interazioni coulombiane a lungo raggio, mentre il termine  $(1 + aB\sqrt{I})$  a denominatore, mostra come tali forze sono modificate da interazioni a corto raggio tra gli ioni, visti come sfere indeformabili di ugual raggio. In ogni soluzione reale ci sono però da considerare anche importanti interazioni a corto raggio tra ione e solvente. Le molecole di 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: il risultato è che la costante dielettrica nelle immediate vicinanze dello ione è diversa da quella nella massa del solvente.

La costante  $b$  dunque risulta caratteristica dell'elettrolita in quel dato solvente. Utilizzando una semplificazione dell'equazione 4.15,  $b$  viene indicato come  $\varepsilon$  e viene denominato coefficiente di interazione specifico, per indicare la dipendenza di tale grandezza dal solvente e soprattutto dalla natura degli ioni in soluzione.

Nell'ambito della mia tesi di dottorato sono state eseguite misure di f.e.m. di celle galvaniche al fine di determinare il coefficiente di attività medio ionico del cloruro di sodio di soluzioni preparate utilizzando come solvente le soluzioni estremamente diluite.

## **Capitolo 5**

### ***Materiali e tecniche sperimentale***

#### **5.1 Materiali**

Nello svolgimento della parte sperimentale della tesi, sono stati preparati diversi campioni di soluzioni estremamente diluite, EDS, raggruppati in varie preparazioni che differiscono tra loro per la natura del principio attivo, il solvente impiegato, per i tempi di conservazione (età dei campioni), il tipo di diluizione (decimale, centesimale o korsakoviana), la 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, impiegati per la preparazione delle EDS, sono soluzioni di  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , e  $\text{NaCl}$  a diverse concentrazioni molali ( $\text{mol kg}^{-1}$ ), ottenuti a partire dai soluti ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , e  $\text{NaCl}$ ), per pesata.

I *probe*, impiegati per le misure calorimetriche, sono costituiti da soluzioni di  $\text{HCl}$  e  $\text{NaOH}$   $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  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*.

### 5.2.1 Conduttimetria

La conduzione elettrica [94] 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 in 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:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

dove  $\rho$  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  $\text{cm}^2$ , le unità di misura di  $\rho$  sono ohm cm.

Si definisce *conducibilità specifica*,  $\chi$ , il reciproco della resistenza specifica:

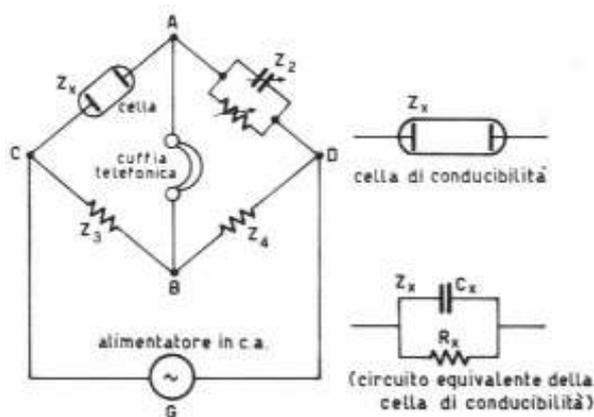
$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

si misura in  $\text{S cm}^{-1}$ . 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  $\chi$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) di una soluzione dalla concentrazione, è esprimibile secondo la relazione:

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

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

E' da ricordare che  $\lambda_i$  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.



**Fig.-5.1** Schema del ponte di conducibilità di Kohlrausch

La misura della resistenza di una soluzione è effettuata utilizzando il ponte di *Kohlrausch* (fig.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 di elettrolita si avrebbe polarizzazione agli 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.

### ***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 in soluzione acquosa.

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

La conducibilità di una 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 risulta che la somma dei due numeri di trasporto sia uguale all'unità:

$$v^+ + v^- = 1$$

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

$$\frac{v^+}{v^-} = \frac{u^+}{u^-}$$

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:

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

dove  $\varepsilon$  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  $\Lambda_0$ . Esiste

una relazione, ricavata empiricamente da Kohlrausch e dedotta teoricamente da Onsanger, tra conducibilità e concentrazione per gli elettroliti forti:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C}$$

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 :

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

dove  $\lambda_0^+$  e  $\lambda_0^-$  sono le conducibilità a diluizione infinita del catione e dell'anione.

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

**Tabella 5.1** Conducibilità molari limite di anioni e cationi

### ***Meccanismi di trasporto degli ioni in soluzione***

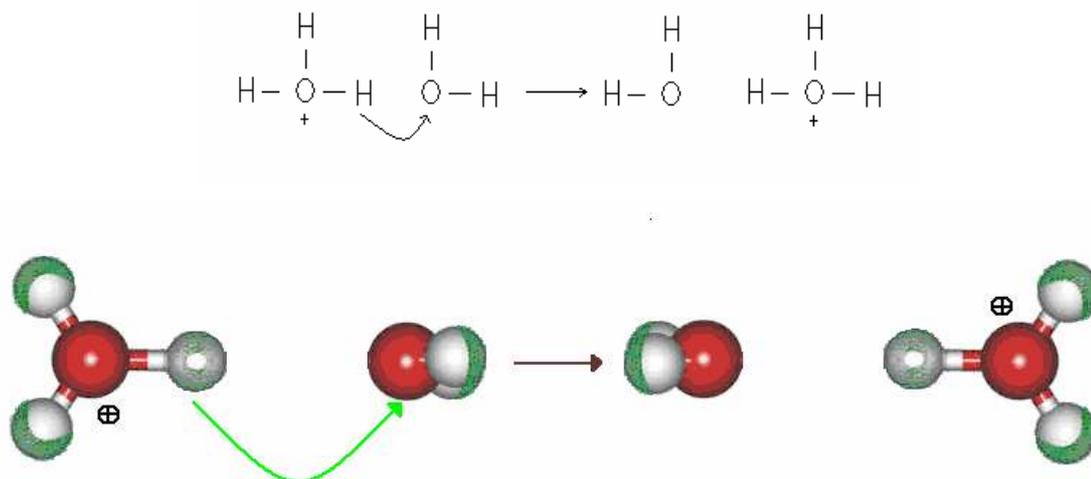
Osservando i dati della tabella 5.1, si nota che il catione, H<sup>+</sup>, e l'anione, OH<sup>-</sup>, presentano valori di conducibilità limite più elevati di quelli degli altri ioni. E' possibile spiegare tali dati ipotizzando, in acqua, per lo ione H<sup>+</sup> e lo ione OH<sup>-</sup>, un meccanismo 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* [95-97], 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, che da quello dei legami. Questo è 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.

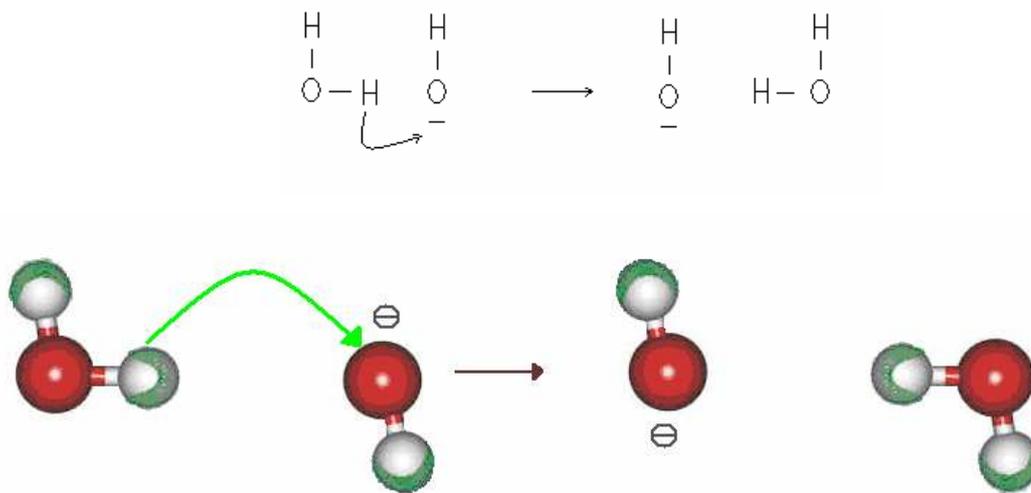
Nel caso degli ioni  $H^+$ , il meccanismo di salto può avvenire tra due molecole d'acqua contigue e coinvolgere solo il protone  $H^+$ . Il protone può saltare da una molecola all'altra solo se le due molecole sono reciprocamente orientate in modo favorevole, cosicché la mobilità dello ione idrogeno 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.



**Fig.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.



**Fig.5.3** Schema del meccanismo a salto (conducibilità di OH)

Per gli altri ioni si ipotizza un *moto viscoso*: se si ammette che la soluzione possa essere considerata come un mezzo continuo di viscosità  $\eta$  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  $R$ :

$$F_r = Rv = 6\pi\eta rv$$

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.

### **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:

$$\eta^0 \lambda^0 = \text{costante}$$

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

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

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

### ***Strumentazione***

Le misure di conducibilità elettrica specifica,  $\chi$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), sono state eseguite con un conduttimetro YSI modello 3200. La cella conduttometrica impiegata ha una costante di cella,  $K$ , pari a  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ , determinata periodicamente, con metodo indiretto, impiegando soluzioni *standard* di *KCl* a concentrazione nota e variabile a seconda del intervallo 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 [98]. 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. Questa tecnica 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 attività medio ionico* di un elettrolita nelle soluzioni estremamente diluite, con opportune celle galvaniche.

## ***Elettrodi iono-selettivi a membrana***

Con questo termine si suole indicare semielementi di prima o di seconda specie<sup>3</sup>, 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 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:

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

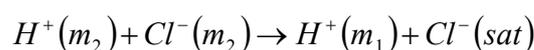
dove le  $a_i^1, a_i^2$ , sono le attività della specie ionica  $i$  che può attraversare la membrana, rispettivamente nella soluzione 1 e nella soluzione 2 tra di loro a contatto.

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:

---

<sup>3</sup> 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.

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

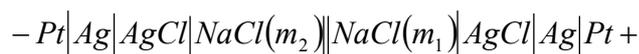
Mettendo insieme i termini costanti, il termine incognito sarà:

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

e la f.e.m. è data da  $E = \text{cost} - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$ , 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 coefficiente di attività medio ionico di  $NaCl$  in acqua bidistillata.

La cella galvanica utilizzata può essere schematicamente così rappresentata:



Applicando l'equazione di Nernst alla cella su indicata, si ottiene la seguente espressione per il potenziale:

$$E = E_{(+)} + E_{(-)} = {}^*E^{\circ}_{(+)} + k \cdot \log a_{Na^+} + {}^*E^{\circ}_{(-)} + k \cdot \log a_{Cl^-}$$

$$E = {}^*E^{\circ} + k \cdot \log(a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}) = {}^*E^{\circ} + k \cdot \log(a_{\pm}^2)$$

## **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. È 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 potenziometro-pHmetro GLP 21-22 Crison con risoluzione di 0.1 mV, un

sistema termostatico, costituito da un criostato, Grant LTD 6 ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) ed 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  $\text{Na}^+$ , Na-ISE modello 6.0501.100 della Metrom, e l'elettrodo di riferimento sensibile a ioni  $\text{Cl}^-$ , Cl-ISE realizzato con una tecnica di laboratorio che prevede il deposito di  $\text{AgCl}$  su un elettrodo di platino mediante l'impiego di un opportuno potenziostato.

Il sale,  $\text{NaCl}$ , impiegato per effettuare le titolazioni potenziometriche in solvente acqua e in solvente *EDS*, è stato essiccato in stufa alla temperatura di  $120^\circ\text{C}$ .

### **5.3 Calorimetria**

Una delle tecniche di indagine sperimentale sulle proprietà chimico-fisiche delle *EDS*, impiegata nel laboratorio in cui la tesi è stata svolta, è la calorimetria isoterma. 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 *flow* (a flusso di calore), impiegato per le misure sperimentali dei calori di mescolamento, è di tipo *TAM*, *Thermal Activity Monitor*, della Thermometric, modello 2277-401402.

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, posto a temperatura costante, che 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  $\mu W$  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 flusso di calore generato per dissipazione, è dato dall'equazione:

$$\frac{dQ}{dt} = RI^2$$

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:

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

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

In questo tipo di calorimetro, il calore sviluppato o assorbito è proporzionale alla 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 di figura 5.4, rappresenta il responso della misura di calore di mescolamento di una soluzione di  $\text{NaOH } 0.01 \text{ mol Kg}^{-1}$  con una soluzione estremamente diluita. 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.

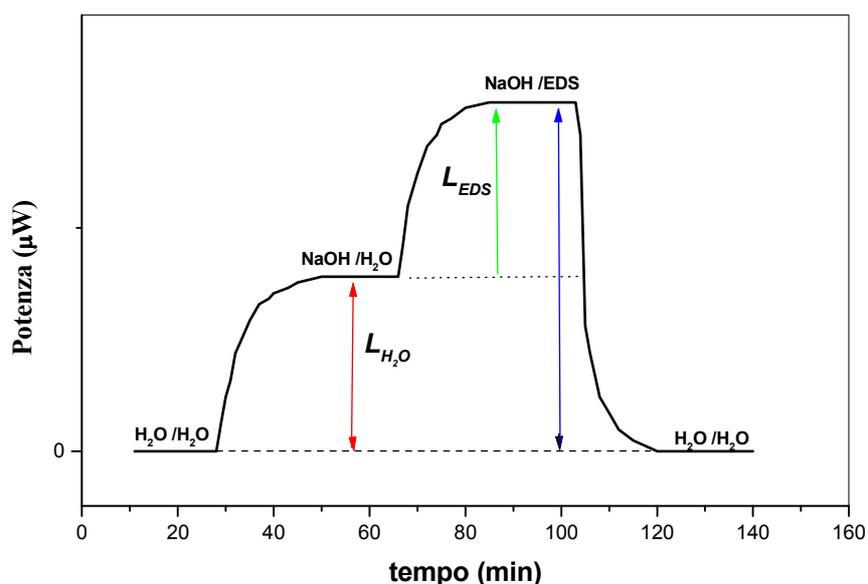


Fig.5.4-Diagramma Potenza vs tempo

### Strumentazione

Le misure sono eseguite inviando nel calorimetro, figura 5.5, mediante due pompe peristaltiche (della Watson Marlow), P1 e P2, la soluzione, C1, ed il solvente, 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 diluizione. 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:

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

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  $\Delta H_{dil}$  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).

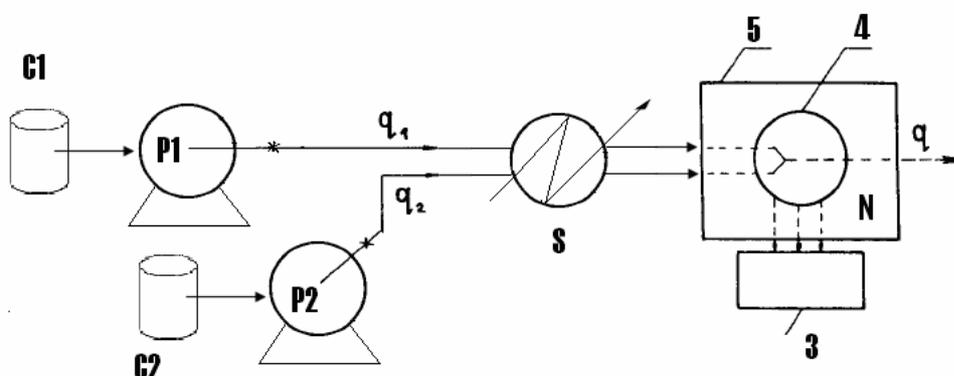


Fig.5.5-Schema, semplificato, del microcalorimetro a flusso di calore

### 5.3.2 *Trattamento dei dati: termodinamica delle soluzioni reali*

I valori delle entalpie di mescolamento,  $\Delta H_{Mix}$ , sono stati ottenuti usando la seguente formula [99]:

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

dove  $\frac{dQ}{dt}$  è il flusso di calore espresso in W,  $P_w$ , è la portata totale di solvente, espressa in  $\text{kg s}^{-1}$  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.

## 5.4 *Metodi spettroscopici*

Le tecniche spettroscopiche utilizzate nell'ambito di questo lavoro di tesi sono 2:

- 1) Spettroscopia atomica di assorbimento;
- 2) Spettroscopia UV-Vis: Colorimetria

Queste tecniche sperimentali sono state essenzialmente impiegate per la determinazione analitica delle “*impurezze*” eventualmente, presenti nelle EDS.

### 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 capacità degli atomi di assorbire quelle stesse radiazioni che sono in grado di emettere, nelle stesse condizioni sperimentali.

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). Questa tecnica oltre ad essere altamente specifica è molto sensibile e consente determinazioni dell'ordine di  $1 \text{ ppm}$ .

## ***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 standard. La preparazione degli standard, per pesata, è stata eseguita utilizzando NaCl solido (essiccato in stufa a 120°C) e diluito con acqua bidistillata fino all'ottenimento di una concentrazione pari a 1000 µg mL<sup>-1</sup> di Na.

Le condizioni di lavoro sono [100]: 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 µg mL<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>, eventualmente presente. Il metodo [101] 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 standard di *Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O*, preparate per pesata aggiungendo acqua bidistillata.

# 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, la succussione.

Le EDS sono state preparate nel laboratorio, dove la tesi è stata svolta, utilizzando i materiali descritti nel paragrafo 5.1 e sono raggruppate in differenti preparazioni. Ogni preparazione differisce dalle altre per data di preparazione (età dei campioni), per il soluto, il solvente impiegato nelle diluizioni, 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<sup>-1</sup>, e/o da soluzioni di acido silicico a titolo noto, pari a  $5 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup>, preparate per pesata aggiungendo acqua bidistillata.

L'impiego di tali solventi è legata alla constatazione che la presenza di ossidi di sodio e ossidi di silicio rilasciati dai 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 [102-104].

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)*
3. *Magnesium muriaticum (MM)*
4. *Arsenicum Album (AA)*
5. *Arnica Montana (AM)*

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*.

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, principale 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  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . È stato quindi opportuno definire il comportamento conduttimetrico, pHmetrico e calorimetrico del bicarbonato di sodio e dell' acido silicico, al fine di chiarire l' andamento dei parametri termodinamici mostrato dai campioni (tabella 1, 21)[102-104].

## 6.3 *Misure conduttimetriche*

Misure di conducibilità elettrica specifica,  $\chi(\mu\text{S cm}^{-1})$ , sono state eseguite su tutte le preparazioni studiate (tabelle 1-20). Per tutti i campioni si registrano valori di questo parametro sistematicamente più alti rispetto a soluzioni di uguale composizione, prese come riferimento. Per tali sistemi è possibile determinare la conducibilità elettrica specifica eccesso,  $\chi^E$ , definita come la differenza tra la conducibilità elettrica specifica del campione, misurata sperimentalmente ( $\chi_{\text{exp}}$ ), e quella di una soluzione di bicarbonato di sodio, ( $\chi_{\text{chem}}$ ), alla stessa concentrazione:

$$\chi^E = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{chem}}$$

Nella tabella 1 sono riportati i valori della conducibilità elettrica di soluzioni a titolo noto di bicarbonato di sodio,  $\chi_{\text{chem}}$ . La concentrazione di  $\text{NaHCO}_3$  dei campioni è stata determinata analiticamente attraverso misure di assorbimento atomico.

Lavori precedenti riferiscono in merito agli eccessi di conducibilità elettrica specifica, ipotizzando una maggiore organizzazione sovramolecolare del solvente, dovuta alla procedura di

preparazione [105].

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**

Sono state effettuate misure di conducibilità elettrica, in funzione dell'età delle EDS. Tali dati sperimentali hanno consentito di determinare i valori della conducibilità eccesso, riportati nelle tabelle 2-10, alle 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. In particolare, la conducibilità aumenta all'aumentare dell'età del campione (*ageing*).

E' doveroso sottolineare che questo fenomeno non dipende dall'inadeguatezza dello strumento adoperato di riprodurre lo stesso valore: se due misure sono compiute in un periodo pari a 24 ore 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. L'evoluzione temporale di alcuni parametri chimico-fisici, come la conducibilità elettrica, caratterizza le EDS e non soluzioni di uguale contenuto chimico prese come riferimento. Anche il parametro eccesso della conducibilità elettrica mostra un'analogia evoluzione temporale.

Nelle tabelle A e B sono riportati i valori sperimentali di conducibilità e i valori eccesso calcolati, ottenuti da un'osservazione sistematica dei campioni e quindi determinati a diverse età dei campioni stessi. L'evoluzione temporale dei suddetti parametri per i campioni di tabella A e B sono riportati in figura 6.2 e 6.3.

### **6.3.2 Studio della diluizione sulla conducibilità elettrica specifica**

I campioni a disposizione, che differiscono fra loro per  $\chi^E$ , età e concentrazione iniziale, sono stati 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, è stata misurata la conducibilità elettrica specifica.

Il trattamento dei dati è stato effettuato considerando le caratteristiche iniziali di ciascun campione ( $m_{Na^+}^i$  e  $\chi_i^E$ ) e l'effetto che il processo di diluizione ha su di essi.

Si è ipotizzato che la conducibilità elettrica specifica sia data dalla somma di due contributi:

il contributo chimico e il contributo che determina l'eccesso ( $\chi_{omeo}$ ). Il termine chimico dovuto alla presenza del bicarbonato è noto. In questa ipotesi è possibile esprimere la conducibilità sperimentale nel seguente modo:

$$\chi_{exp} = \chi_{chem} + \chi_{omeo} = (c + a \cdot m_{Na^+}^f) + b \cdot m_{omeo}^f$$

dove  $c = 0,29 \pm 0,17$  e  $a = 0,932 \pm 0,003$  sono rispettivamente l'intercetta e la pendenza della retta sperimentale che interpola i dati di conducibilità elettrica del bicarbonato di sodio in funzione della concentrazione (tabella 1 e grafico 6.4). Sperimentalmente si è osservato che la conducibilità delle EDS è una funzione lineare della concentrazione del sodio nella soluzione diluita ( $m_{Na^+}^f$ ):

$$\chi_{exp} = \chi_{chem} + \chi_{omeo} = (c + a \cdot m_{Na^+}^f) + b \cdot m_{Na^+}^f$$

Nell'ipotesi di additività avanzata, è possibile ricavare il contributo omeo come funzione della concentrazione di sodio e quindi del rapporto di diluizione,  $r$  ( $r = m_{Na^+}^f / m_{Na^+}^i$ ). Riportando la conducibilità eccesso in funzione della concentrazione, è possibile determinare il parametro  $b$ :

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

I dati così ottenuti sono riportati nella tabella 11, e nel grafico 6.5. Alcuni campioni, riportati nelle tabelle, sono indicati con la sigla *mix*, ciò ad intendere che sono 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 12-14 e nei grafici 6.6-6.9.

In molte evoluzioni temporali della conducibilità elettrica e del relativo parametro eccesso si osserva la presenza di massimi. L'evidenziarsi di questo particolare comportamento non è inquadrabile nella Termodinamica dei Processi all'Equilibrio, apre piuttosto la strada all'ipotesi che si tratti di sistemi lontani dall'equilibrio.

E' opportuno, sottolineare che, contemporaneamente alle misure di conducibilità sono state eseguite le misure analitiche per la determinazione delle impurezze e per verificare eventuali variazioni di concentrazione di sodio

### ***6.3.3 Studio dell'effetto combinato dei parametri tempo e volume sulla conducibilità elettrica***

Sono stati sistematicamente determinati dati sperimentali di conducibilità elettrica specifica

e relativi valori eccesso di campioni di EDS stoccati in volumi diversi. Tale studio è stato effettuato al fine di verificare eventuali risposte anomale dei sistemi a piccole perturbazioni. L'emergere di dipendenze dei parametri chimico fisici studiati, in seguito alla semplice suddivisione dei campioni, potrebbe confermare l'ipotesi che tali sistemi siano lontani dall'equilibrio.

La procedura sperimentale consiste nel suddividere un campione, di volume iniziale pari a 200 ml, in campioni di volume variabile, da 20 ml a 1 ml. Tale suddivisione può essere effettuata immediatamente dopo la preparazione, fig. 6.10, o dopo un certo tempo, cioè ad una certa età del campione, fig. 6.11.

All'aumentare dell'età dei campioni, le EDS conservate in volume piccolo mostrano eccessi maggiori rispetto a quelle conservate in volumi grandi. I risultati di questo studio sono riportati nelle tabelle 15-17, e mostrati nei grafici 6.10-6.13 e sono il prodotto di uno studio sistematico condotto su campioni a volume noto e costante.

Gli eccessi di conducibilità mostrano, in funzione del tempo, massimi, confermando ulteriormente l'ipotesi che tali sistemi siano inquadrabili nell'ambito della Termodinamica dei sistemi Lontani dall'Equilibrio.

Si è inoltre osservata un'inaspettata correlazione di tipo esponenziale tra il parametro eccesso ed il volume delle soluzioni, fig. 6.12 [27].

#### **6.4 Misure calorimetriche**

In precedenti lavori [103-105] condotti nel laboratorio in cui ho svolto la tesi, sono riportati estensivi studi calorimetrici sulle *EDS*. Nello specifico è stato intrapreso uno studio sul calore di mescolamento di EDS con soluzioni acquose di *HCl* e *NaOH*. Tale studio ha consentito di determinare un intervallo di concentrazione delle soluzioni probe, all'interno del quale il comportamento calorimetrico delle EDS meglio si differenziasse da quello del solvente. Per questo studio sono state impiegate quattro preparazioni, in cui sono stati variati la natura del solvente usato per le diluizioni ed i volumi delle soluzioni (250ml e 50ml), mentre è stato mantenuto costante il principio attivo. I calori di mescolamento delle EDS hanno mostrato valori sperimentali maggiori rispetto a quelli attesi in base al loro contenuto chimico, per cui è stato possibile determinare i valori eccesso di tale parametro. Nella Tabella 18 sono riportati i calori di mescolamento,  $Q_{mix}$ , con NaOH e HCl ed i relativi eccessi. Come si può osservare dalle fig. 6.14 e 6.15, le EDS mostrano un calore eccesso se mescolate con soluzioni di NaOH o HCl, ma le quantità degli eccessi differiscono notevolmente. La Tab. 19 riporta le concentrazioni delle soluzioni di HCl e NaOH impiegate nei

trattamenti calorimetrici. Si può notare che HCl produce eccessi costanti in tutto il range di concentrazioni esplorate. Come esempio si riporta la fig. 6.16 relativa al trattamento di 2,4-D 10CH con NaOH e HCl.

Sulla base di questi risultati, 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. Tutti i valori di calore eccesso sono esotermici, indicando anche in questo caso una diversa organizzazione sovramolecolare del solvente.

#### **6.4.1 Eccessi di calore di mescolamento e di conducibilità elettrica**

I risultati calorimetrici ottenuti sulle EDS sono stati confrontati con quelli conduttometrici al fine di ottenere maggiori informazioni sui sistemi in esame.

Dai dati riportati è possibile evidenziare l'esistenza di una correlazione lineare tra due parametri chimico-fisici indipendenti, quali la conducibilità elettrica specifica eccesso e il calore di mescolamento eccesso,  $\chi^E$  e  $-Q_{mix}^E$ . La correlazione lineare tra i due parametri pone l'accento su di una possibile causa comune del fenomeno, legata a variazioni della struttura sovramolecolare del solvente nelle EDS. Tale correlazione permane nel tempo ed è caratterizzata da variazioni nella pendenza della retta che esprime la correlazione. I confronti tra i due parametri chimico fisici, sono riportati nella tabella 20 e nei grafici 6.17 e 6.18.

#### **6.5 Misure potenziometriche**

Le misure potenziometriche utilizzate in questo lavoro sperimentale sono essenzialmente misure di pH e misure di forza elettromotrice di opportune celle galvaniche.

##### **6.5.1 Misure di pH**

Molti campioni sono stati oggetto di misure di pH. Nel Grafico 6.20 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.

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

$$pH^E = pH_{exp} - pH_{chem}$$

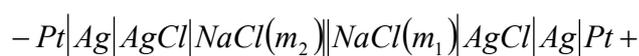
Dove  $pH_{exp}$  rappresenta la misura sperimentale del campione e  $pH_{chem}$  quella del chimico.

### ***Misure di pH dipendenti dal tempo.***

I valori di  $pH$  delle EDS studiate variano con tempo, aumentando con l'età dei campioni. Nelle tabelle 21-30 sono riportati i valori di  $pH$  eccesso in funzione del tempo, ottenuti effettuando misure analitiche per la determinazione del contenuto chimico, contemporaneamente alle misure sperimentali di  $pH$ . In particolare nel grafico di figura 6.21 è mostrata l'evoluzione temporale del  $pH^E$  dei campioni appartenenti alla preparazione di tabella 30.

### ***6.5.2 Misure di forza elettromotrice***

I valori di  $pH$  ottenuti, hanno spinto ad ipotizzare che l'attività del solvente sia variata a seguito di una modificazione sovramolecolare. Per confermare tale ipotesi, sono state eseguite misure di f.e.m. della cella galvanica, schematicamente così rappresentata:



Con questo sistema è possibile misurare la forza elettromotrice dovuta alla presenza di cloruro di sodio nella soluzione analita (test solution, TS), poiché gli elettrodi sono sensibili esclusivamente all'attività di NaCl in soluzione. L'errore sperimentale sul valore di f.e.m. misurato è  $\pm 0.10\text{mV}$  quando  $m < 2.0 \text{ mol kg}^{-1}$  e di  $\pm 0.20\text{mV}$  quando  $2.0 < m < 4.0 \text{ mol kg}^{-1}$ . Tali errori sperimentali sono stati stimati considerando:

- L'analisi di Gibbard del comportamento dell'elettro ad Ag/AgCl in presenza di alte concentrazioni di  $\text{Cl}^-$ ;
- La riproducibilità e l'accuratezza delle misure dei parametri coinvolti;
- Il controllo della temperatura;
- L'accuratezza nella preparazione delle soluzioni.

Applicando l'equazione di Nernst alla cella utilizzata si ottiene la seguente espressione:

$$E = E_{(+)} + E_{(-)} = E^{\circ}_{(+)} + k \cdot \log a_{Na^+} + E^{\circ}_{(-)} + k \cdot \log a_{Cl^-}$$

$$E = E^{\circ}_{(+)} + E^{\circ}_{(-)} + k \cdot (\log a_{Na^+} + \log a_{Cl^-}) = {}^*E^{\circ} + k \cdot (\log(a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}))$$

Dove E è la f.e.m. della cella,  $k = (\ln 10)RT/F$  è la pendenza teorica dell'equazione di Nernst e  $a_{Na^+}$  e  $a_{Cl^-}$  sono le attività degli ioni  $Na^+$  e  $Cl^-$ , alla molalità di NaCl. Per  $A_aB_b$ , l'attività ioniche,  $(a_{\pm})$ , sono definite dalle relazioni  $a_{\pm} = \sqrt{a_A^a \cdot a_B^b}$  e i coefficienti d'attività ionica,  $(\gamma_{\pm})$ , dall'equazione  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}$ . In termini d'attività ioniche E diventa:

$$E = {}^*E^{\circ} + k \cdot \log(a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}) = {}^*E^{\circ} + k \cdot \log(a_{\pm}^2) = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}) \quad (2)$$

Sostituendo  $a_{\pm}$  si ottiene:

$$a_{\pm}^2 = a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-} = [Na^+][Cl^-]\gamma_+\gamma_- = m^2\gamma_{\pm}^2 \quad (3)$$

$$E = {}^*E^{\circ} + k \log m^2 + k \log \gamma_{\pm}^2 \quad (4)$$

$$E = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \log m + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm}$$

Il protocollo sperimentale usato per le misure di f.e.m. è il seguente: la soluzione test nella cella galvanica è una soluzione a concentrazione nota di NaCl in acqua. Quando il sistema raggiunge la stabilità, si registra la f.e.m. di questa soluzione. A questo punto alla test solution si aggiungono volumi noti di una soluzione alla stessa concentrazione di NaCl ma preparata usando come solvente campioni di EDS. Nella maggioranza dei casi sono stati misurati valori diversi di E. Laddove si verificano variazioni nella f.e.m., l'attività del cloruro di sodio nel nuovo solvente è cambiata, e quindi, è variata l'attività del nuovo solvente, miscela di acqua e EDS, che sarà differente dal precedente solvente, acqua.

Poiché i coefficienti d'attività di NaCl in acqua pura,  $\gamma_{\pm}^{H_2O}$ , sono noti, le variazioni di forza elettromotrice sperimentalmente determinate  $\Delta E = E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS}$ , consentono di stimare i coefficienti d'attività di NaCl nel solvente misto acqua-EDS,  $a_{\pm}^{H_2O/EDS}$ , riportati in tab. 31 e , di conseguenza, i relativi coefficienti d'attività,  $\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$ , usando l'espressioni:

$$E_{H_2O} = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}^{H_2O}) = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \log C + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm}^{H_2O}$$

$$E_{H_2O/EDS} = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \cdot \log(a_{\pm}^{H_2O/EDS}) = {}^*E^{\circ} + 2 \cdot k \log C + 2 \cdot k \log \gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$$

Supponendo per semplicità che i valori di  ${}^*E^{\circ}$  per i due diversi solventi non varino, la forza elettromotrice sperimentalmente determinata è esprimibile come:

$$E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS} = 2 \cdot k \cdot (\log \gamma_{\pm}^{H_2O} - \log \gamma_{\pm}^{H_2O/EDS})$$

Per determinare i valori di  $\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$  è necessario conoscere i valori di  $\gamma_{\pm}^{H_2O}$ , i quali sono stati stimati attraverso l'equazione di Hückel, per molalità di NaCl < 1.2 (mol/kg), e attraverso l'equazione sperimentale  $\gamma_{\pm}^{H_2O} = 0.66 - 0.022 \cdot m_{NaCl} + 0.013 \cdot m_{NaCl}^2$  per concentrazioni di NaCl > 1.2 (mol/kg).

In tabella 31 e in Fig.6.22 vengono riportate le differenze di f.e.m., nel solvente misto e nel solvente acqua, in funzione della concentrazione dell'elettrolita. La statistica dei dati sperimentali evidenzia differenze di f.e.m., per le misure in acqua e nel solvente misto, superiori all'errore stimato nel 40% degli esperimenti. Le differenze di f.e.m. variano tra circa 0 mV a circa 5 mV, mostrando quindi variazioni di potenziale anche molto al di là di ogni proponibile errore sperimentale.

In tabella 31 e nelle fig. 6.23 e 6.24 sono riportati anche i valori del coefficiente di attività di NaCl in acqua e nel solvente misto. Nella figura 6.24, vengono riportati i valori dei coefficienti di attività medio ionica del cloruro di sodio in funzione della concentrazione dello stesso e paragonato all'andamento previsto dalla teoria di Debye-Huckel. I valori dei coefficienti di attività nel solvente misto sono sistematicamente più elevati di quelli previsti, a parità di concentrazione dell'elettrolita, come si può osservare anche dalla figura 6.23. Nei due solventi le variazioni del coefficiente di attività per NaCl raggiungono differenze del 10%.

**Tabella 1** Conducibilità elettrica di soluzioni di NaHCO<sub>3</sub>, a 25°C

Sistema		$\mu\text{S cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	
H <sub>2</sub> O bid.		1,2±0,1	
m NaHCO <sub>3</sub> (10 <sup>5</sup> )		$\mu\text{S cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	
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

<sup>a</sup>)Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. <sup>b</sup>)  $\chi_{\text{NaHCO}_3} = c + a m_{\text{Na}^+}^f$  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 NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> entrambe 5.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 5.0 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: vortex

<i>Sistem</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	
	21 <sup>c</sup>	171 <sup>c</sup>	Età		232 <sup>c</sup>	382 <sup>c</sup>
			178 <sup>c</sup>			
ASR	-0,6	-0,5			-0,2	1,3
ASR	0,4	2,3	2		4,8	7,1
ASR	0,4	0,5			2.1	2.3
ASR	0,3	3.1			4.0	5.0
ASR	0,3	2.1	1.7		2,8	2,3
ASR	0,2	3.2			6,3	8,1
ASR	0,2	3.4			4,6	9,4
ASR	0,4	2.8	2,4		4,1	4,1
ASR	0,3	1,1			2,4	3,0
ASR	0,4	1,3			1,8	2,0
ASR	0,5	4,6			6,9	
ASR	0,5	2,2			3,0	3,1
ASR	0,4	5,4	5,4		6,8	6,6
ASR	0,4	1,9			3,6	10,2
ASR	0,2	4,3			6,7	8,3
ASR	0,3	2,4			6,2	6,6
ASR	0,5	3,7			5,6	10,7
ASR	0,5	1,1			1,8	2,8
ASR	0,4	2,6			3,3	4,5
ASR	0,3	0,7			1,8	1,9
ASR	0,4	2,3			5,1	
ASR	0,5	4,2			5,0	7,9
ASR	0,2	0,8			1,7	2,0
ASR	0,1	0,7			2,1	3,2
ASR	0,2	0,3			0,7	3,8
ASR	0,1	4,9	4,6		6,4	9,9

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

**Tabella3** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> entrambe 5.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 5.0 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: succussione.

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
		Età		
	171 <sup>c</sup>	232 <sup>c</sup>	387 <sup>c</sup>	732 <sup>c</sup>
ASR	0,3	0,3	1.7	5.6
ASR	2,2	4	4.5	
ASR	2,1.	3.8	4.6	
ASR	1,3	2.6	2.6	
ASR	3,8	4.6	1.8	
ASR	1,8	2.4	3.6	
ASR	0,3	2.3	1.6	
ASR	2,1	3.5	3.3	
ASR	1,5	2.7	3.7	
ASR	1,4	2.3	2.7	
ASR	2,9	3.2	3.9	
ASR	2,5	5.2	8.7	
ASR	1,3	3.6	4.0	
ASR	2	3.4	4.2	7.9
ASR	2,3	5.1	9.5	
ASR	0,6	2.3	3.8	
ASR	2,1	3.8	4.6	
ASR	0,8	1.5	2.0	
ASR	3,4	4.9	5.3	
ASR	0,1	0.8	1.4	
ASR	0,1	1.1	1.6	
ASR	0,1	1.7	4.3	
ASR	1,7	3	4.8	
ASR	1,7	3	5.8	
ASR	0,7	1.4	2.7	
ASR	3,3	5.3	8.4	8.6

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

**Tabella4** Conducibilità eccesso di EDS; principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: successione

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

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

**Tabella5** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: successione

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$		$\chi^{E,a,b}$		$\chi^{E,a,b}$	
	93 <sup>c</sup>	Età 97 <sup>c</sup>	152 <sup>c</sup>	188 <sup>c</sup>	304 <sup>c</sup>	732 <sup>c</sup>
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			

<sup>a</sup> conducibilità eccesso (μS cm<sup>-1</sup>) <sup>b</sup> media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento  $\chi_{H2O}=1.2\pm 0.1$  <sup>c</sup> Età del sistema (giorni)

**Tabella6** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 7.3 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: successione

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	<b>0.584<sup>c</sup></b>	<b>Età 92<sup>c</sup></b>	<b>146<sup>c</sup></b>	<b>314<sup>c</sup></b>
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	

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

**Tabella7** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: successione

	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	81 <sup>c</sup>	Età 91 <sup>c</sup>	150 <sup>c</sup>	185 <sup>c</sup>	298 <sup>c</sup>
<i>Sistema</i>					
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

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

**Tabella8** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: successione

<i>Sistema</i>	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	79 <sup>c</sup>	Età 91 <sup>c</sup>	147 <sup>c</sup>	182 <sup>c</sup>
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 12CH		-0.4		1,2
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		-1.1	-0.3	0,6
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

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

**Tabella 9** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo 2,4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: vortex

	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	90 <sup>c</sup>	Età 146 <sup>c</sup>	187 <sup>c</sup>	309 <sup>c</sup>
<b>Sistema</b>				
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		

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

**Tabella10** Conducibilità eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). Conducibilità del solvente: 9.6 ± 0.1 (μS cm<sup>-1</sup>); metodo di dinamizzazione: vortex

	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$	$\chi^{E,a,b}$
	92 <sup>c</sup>	Età 145 <sup>c</sup>	167 <sup>c</sup>	312 <sup>c</sup>
<b>Sistema</b>				
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	

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

**Tabella A** Misure di conducibilità eccesso di EDS relative al grafico 1, a 25°C

<i>Sistema</i>	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$	$\chi^{Ea,b}$
	21 <sup>c</sup>	171 <sup>c</sup>	232 <sup>c</sup>	382 <sup>c</sup>
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 NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 x 10<sup>-5</sup> M (mol/L).

Conducibilità del solvente: 5.0±0.1 (μS cm<sup>-1</sup>)

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

**Tabella B** Misure di conducibilità eccesso di EDS relative al grafico 2, a 25°C

<i>Sistem</i>	$\chi^E$	$\chi$	$\chi$	$\chi^{E1}$	$\chi^{E1}$	$\chi^{E1}$	$\chi^{E1}$	$\chi^{E1}$
				<i>Età</i>				
	93	1	1	18	23	30	38	73
ASR 5 CH <sup>a</sup>			0.3		0.3		1.7	5.6
ASR 18 CH <sup>a</sup>			2		3.4		4.2	7.9
ASR 30 CH <sup>a</sup>			3.3		5.3		8.4	8.6
ASR 30 CH <sup>b</sup>	0.3		1.5	1.8		2.9		10.0
W 6 CH <sup>c</sup>	1.1	2.9		4.9		6.6		
W 30 CH <sup>c</sup>	0.1	1.2		1.8		2.5		10.2
2.4D 30 CH <sup>d</sup>	1.2	2.1		2.4		6.7		

a) Conducibilità eccesso di EDS di ASR, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 x 10<sup>-5</sup> M (mol/L). Conducibilità del solvente: 5.0±0.1 (μS cm<sup>-1</sup>).

b) Conducibilità eccesso di EDS di ASR, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 x 10<sup>-5</sup> M (mol/L). Conducibilità del solvente: 7.3.0±0.1 (μS cm<sup>-1</sup>).

c) Conducibilità eccesso di EDS, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 x 10<sup>-5</sup> M (mol/L). Conducibilità del solvente: 7.3.0±0.1 (μS cm<sup>-1</sup>).

d) Conducibilità eccesso di EDS di 2.4 D, a 25°C. Solvente : soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10 x 10<sup>-5</sup> M (mol/L). Conducibilità del solvente: 9.6.0±0.1 (μS cm<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup> conducibilità eccesso (μS cm<sup>-1</sup>) <sup>2</sup> media e deviazione standard calcolata utilizzando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata di riferimento  $\chi_{H_2O=1.2\pm 0.1}$  <sup>3</sup> Età del sistema (giorni)

**Tabella11** Conducibilità elettrica ( $\chi$ ) e conducibilità eccesso iniziale ( $\chi_i^E$ ) di EDS e di campioni ottenuti dalle stesse per semplice diluizione a differente rapporto di diluizione, (r), a 25°C

Sistema		$\chi_i^1$											
H <sub>2</sub> O		1.2±0.2 <sup>2)</sup>											
Sistema	b	$\chi_i$	$m_{Na^+}^i$ (10 <sup>5</sup> )	$\chi_i^E$ (3)	$\chi$ (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 <sup>(a)</sup>	1.24±0.04	15.0	6.6	8.5	7.0 (.5)	4.7 (.3)	4.0 (.24)	3.0 (.19)					
MIX 2 <sup>(b)</sup>	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 <sup>(c)</sup>	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 <sup>(d)</sup>	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 <sup>(e)</sup>	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 <sup>(f)</sup>	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 <sup>(g)</sup>	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 <sup>(h)</sup>	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)
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)
MIX 9 <sup>(i)</sup>	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 <sup>(l)</sup>	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)

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

**Tabella12** conducibilità eccesso ( $\chi^E$ ) 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

<b>Mix1<sup>(a)</sup></b>											
t <sup>(1)</sup>	$\chi^E_{(r)}$ <sup>(2)</sup>										
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)						
<b>Mix2<sup>(b)</sup></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)					
<b>Mix3<sup>(c)</sup></b>											
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)					
<b>Mix5<sup>(d)</sup></b>											
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)					
<b>Mix6<sup>(e)</sup></b>											
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)					
<b>Mix7<sup>(f)</sup></b>											
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)		
<b>2,4D9CH</b>											
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)					
<b>W30CH</b>											
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)				

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

**Tabella13** Conducibilità elettrica ( $\chi$ ) e conducibilità eccesso iniziale( $\chi_i^E$ ) di SDA 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 <sub>2</sub> O		1.2±0.2 <sup>2)</sup>											
Sistema	b	$\chi_i$	$m_{Na^+}^i$ ( $10^5$ )	$\chi_i^{E(3)}$	$\chi(r)$								
<b>Sistema</b> $t=0 g^4$													
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)
<b>Sistema</b> $t=66 g^4$		$\chi_t$	$m_{Na^+}^t$ ( $10^5$ )	$\chi_i^{E(3)}$	$\chi(r)$								
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)
<b>Sistema</b> $t'=66 g^4$	b	$\chi_{t'}$	$m_{Na^+}^{t'}$ ( $10^5$ )	$\chi_i^{E(3)}$	$\chi(r)$								
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)				
<b>Sistema</b> $t'=136 g^4$	b	$\chi_{t'}$	$m_{Na^+}^{t'}$ ( $10^5$ )	$\chi_i^{E(3)}$	$\chi(r)$								
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)				

<sup>1)</sup>conducibilità elettrica in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>2)</sup>Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. <sup>3)</sup> Conducibilità eccesso (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), definita come la differenza tra la conducibilità di SDA e quella del solvente utilizzato per la preparazione. <sup>4)</sup> Il tempo è misurato in giorni.

**Tabella14** Conducibilità elettrica eccesso( $\chi^E$ ) 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

<b>Sistema</b> <i>t=0 g</i>	$\chi^E_{(r)}$								
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)
<b>Sistema</b> <i>t=66 g</i>	$\chi^E_{(r)}$								
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)
<b>Sistema</b> <i>t'=66 g</i>	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$				
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)				
<b>Sistema</b> <i>t'=136 g</i>	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$	$\chi^E_{(r)}$				
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)				

<sup>1</sup>)conducibilità elettrica in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>2</sup>) Media e deviazione standard determinate usando 60 misure sperimentali di acqua bidistillata.. <sup>3</sup>) Conducibilità eccesso (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), definita come la differenza tra la conducibilità di SDA e quella del solvente utilizzato per la preparazione. <sup>4</sup>) Il tempo è misurato in giorni

**Tabella 15** conducibilità elettrica ( $\chi_t$ ) di EDS di Arsenicum Album (AA) and Magnesium Muriaticum (MM) at 298 K

system	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=28}^b$	$\chi_{t=115}^b$	$\chi_{t=192}^b$	$\chi_{t=252}^b$	$\chi_{t=330}^b$	$\chi_{t=414}^b$	$\chi_{t=555}^b$	$\chi_{t=683}^b$	$\chi_{t=735}^b$	$\chi_{t=878}^b$	
H <sub>2</sub> O	-	1.2±0.1 <sup>c</sup>										
AA 5CH	200	7.9	7.9	8.6	9.3	12.8	20.6	27.8				
	3				9.3	22.8	13.9	15	14.3	14	13.2	
	5				9.3	22.9	12.6	12.9	13.3	13.1	14.4	
	10				9.3	17.3	23.1	14.7	10.4	10.1	10.5	
AA 6CH	200	7.6	8.2	8.2	8.1	7.2	7.5	7.7			7.6	
	3				8.1	14.8	15.9	17.5	17.9	16.9	17.7	
	5				8.1	7.6	8.1	8.3	8.6	8.3	8.9	
	10				8.1	7.4	8	8	8.1	7.9	8.2	
AA 9CH	200	7.7	7.9	7.8	7.9	7.3	7.3	7.4			7.4	
	5				7.9	9.1	9.4	9.8	10	9.8	10.6	
	10				7.9	7.8	8.1	8.2	8.3	8	8.3	
AA 12CH	200	7.6	7.9	7.9	7.9	7.3	7.5	7.5			7.5	
	3				7.9	9.5	9.9	10.3	11.3	10.3	10.6	
	5				7.9	9.4	9.9	9.9	10	9.5	10.2	
	10				7.9	7.5	7.9	7.8	8	7.7	8.1	
AA 30CH	200	7.4	7.7	7.7	7.7	7.1	7.3	7.2			7.2	
	3				7.7	8	8.2	8.1	8.4	8.1	8.3	
	5				7.7	8.2	9.2	8.9	9	8.6	9.1	
	10				7.7	7.2	7.4	7.4	7.5	7.1	7.3	
AA 10DH	200	7.8	7.9	8	8	7.5	7.5	7.6			8.2	
	3				8	15.1	21	20.8	17.9	14.7	9.6	
	5				8	7.9	11.9	16.4	12.6	9.1	9.5	
	10				8	9.1	10.4	9	9.1	8.9	9	
AA 12DH	200	7.5	7.7	7.3	7.5	7.2	7.5	7.3			7.5	
	3				7.5	7.7	8	8	8.3	8.3	9.6	
	5				7.5	8	9.2	9.3	9.5	9.2	9.9	
	10				7.5	7.1	7.2	7.2	7.5		7.4	
AA 24DH	200	7.5	7.6	7.5	7.2	8.6	7	7.5			7.8	
	3				7.2	9	9.9	10.1	10.2	10.1	11.9	
	5				7.2	13.9	22.2	22.9	22.8	22.2	22.6	
	10				7.2	9	10	9.7	9.9		9.6	
AA DH45	200	7.4	7.5	7.9	9.2	9.1	9.4	9.1				
	3			7.9	12.4	10.5	9.8	10	10.5	10.5		
	5			7.9	9.2	8.9	10.4	9.6	9.5	9.6		
	10			7.9	8.3	8.3	8.8	8.6	8.8	8.1		
AA DH45	200	7.5	7.5	7.8	9	9.5	9.8				9.6	
	3			7.8	11	9.3	8.4	8.4	8.5	8.1	8.8	
	5			7.8	9.3	9.4	9.3	9.1	9.2	8.8	9.7	
	10			7.8	8.8	8.4	8.6	8.8	8.6	8.4	9.1	
AA DH45	200	7.6	7.6	7.9	8.8	8.4	8.6	8.3				
	3			7.9	15.2	15.7	14.4	12.9	11.8	11.4	12.5	
	5			7.9	9	9.3	9.2	9.2	9.6	9.2	10.3	
	10			7.9	8.9	8.7	8.8	8.9	8.6	8.4	9.2	
AA DH45	200	7.6	7.8	7.9	8.0	8.1	8.1	8.1				

	3			7.6	13.3	12.6	11.5	11	10.5	10	11
	5			7.6	8.3	8.1	8.2	8.1	8.4	8	9.2
	10			7.6	8.4	7.9	8.3	8	8.1	8	8.9
AA DH45	200	7.6	7.6	7.9	8.5	8.3	8.5	8.4			
	3			7.9	11	10.2	9.8	9.9	9.9	9.4	10.6
	5			7.9	10.3	10.2	10	9.5	9.9	9.5	10.1
	10			7.9	8.4	8.1	9	7.2	7.7	7.7	8.6
AA DH45	200	7.5	7.6	7.7	9.5	8.8	8.8	8.8			
	3			7.7	17.9	17.1	13.5	12.5	11.5	11.3	11.1
	5			7.7	9.1	8.9	8.7	8.6	8.8	8.4	9.1
	10			7.7	8.9	8.3	8.8	8.8	8.4	8.4	9.1
AA DH45	200	7.7	7.7	8.2	8.9	8.2	8.9	8.4			
	3			8.2	11	11.8	10.6	10.2	10.3	9.8	11.2
	5			8.2	8.4	8.4	8.3	8.1	8.2	7.8	8.4
	10			8.2	8.6	8.2	8.3	8.1	8.1	7.9	8.9
AA DH45	200	7.4	7.7	7.6	8.4	8.2	8.6	8			
	3			7.6	9.7	9.4	9.3	9.4	9.4	9	10.2
	5			7.6	8	8.1	8.1	8.1	8	7.6	8.2
	10			7.6	10.3	9.6	9.7	9.4	9.6	9.4	10
AA DH45	200	7.4	7.6	7.6	8.2	7.8	7.8	7.8			
	3			7.6	7.8	7.9	7.4	7.5	7.4	7.1	7.8
	5			7.6	8.7	7.9	8.1	8	8.1	7.6	8.4
	10			7.6	7.9	7.5	7.8	7.9	8.2	7.9	8.8
AA 60DH	200	7.5	7.5	7.3	7.5	7.1	7.1	7.1			7.5
	3				7.5	7.8	8	8.1	8.1	7.9	8.6
	5				7.5	9.6	9.8	10.5	11	10.5	11.5
	10				7.5	7	7.3	7.2	7.5		7.9
MM 5CH	200	7.4	7.4	7.5	7.7	7.3	7.4	6.9			7.5
	3				7.7	8.3	9.2	9.5	9.4		10
	5				7.7	10.1	10.7	11.4	11.7		12.4
	10				7.7	8.1	7.7	7.7	7.6		8.4
MM 6CH	200	7.4	7.6	8.2	7.8	7.7	7.3	7.1			7.5
	3				7.8	13.2	11.8	14	12.9		20.6
	5				7.8	9.7	7.6	67.5	65.3		67.4
	10				7.8	7.7	7.5	7.6	7.7		8.1
MM 9CH	200	7.3	7.5	7.6	7.5	7.3	7.1	7			7.4
	3				7.5	9.2	9.7	11	11.6		13.9
	5				7.5	7.9	7.4	10.6	13.4		12.0
	10				7.5	7.2	8.3	8.4	8.4		9.0
MM 12CH	200	7.6	7.8	7.5	7.8	7.3	7.6	7.3			7.7
	3				7.8	8.1	8.1	10.4	10.9		11.5
	5				7.8	9	8.6	9.9	9		8.6
	10				7.8	9.7	9.7	12	12.5		12.4
MM 30CH	200	7.3	7.8	7.5	7.7	7.5	7.4	7.1			7.3
	3				7.7	8.3	8.2	7.9	9.1		10.8
	5				7.7	7.6	7.1	7.1	7.2		7.6
	10				7.7	7.5	7.3	7.4	7.5		8.0
MM 10DH	200	7.8	7.9	8.4	8.2	7.6	7.7	7.6			7.9
	3				8.2	8	7.5	7.8	7.9		8.7
	5				8.2	18.8	19.8	22.6	28.2		34.3

	10				8.2	8	7.6	7.7	7.9		8.4
MM 12DH	200	8.1	7.7	7.9	7.1	7.7	7.6	7.3			7.6
	3				7.1	19.5	18.8	20	19.7		19.9
	5				7.1	9.1	9	9	9.1		9.3
	10				7.1	8.3	8.5	8.6	8.6		9.0
MM 24DH	200	7.5	7.7	7.6	8	7.7	7.5	7.3			
	3				8	21.9	25.4	38.2	60.5		
	5				8	8.8	10.3	11.2	11.8		
	10				8	7.6	7.3	7.3	7.3		
MM 60DH	200	7.5	7.6	7.5	8.1	7.5	7.6	7.2			7.6
	3				8.1	13.8	13.1	13.1	14.1	12.9	12.1
	5				8.1	12.4	14.2	14.9	21.3	21	22.3
	10				8.1	7.7	7.5	7.7	7.9	7.8	7.9

a) volume of the solution in the container; b) Electrical conductivity (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ). c) Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water.

**Tabella 16** Conducibilità elettriche ( $\chi_t^E$ ) e calori di mescolamento  $Q_{mix}^E$  per EDS di Arsenicum Album (AA) e Magnesium Muriaticum (MM) at 298 K

System	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=28}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=115}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=192}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=252}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=330}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=414}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=555}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=683}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=735}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=878}^E$ <sup>b</sup>	$-Q_{mix}^E$ <sup>c</sup>
AA 5CH	200	0.9	0.9	1.5	2.0	5.4	13.0	19.9				
	3				1.6	14.7	5.4	5.9	4.5	4.0	3.2	0.53
	5				1.6	14.9	4.2	3.8	3.6	3.2	3.8	0.86
	10				1.6	9.4	14.9	6.1	1.3	0.9	0.8	1.76
AA 6CH	200	0.4	1	1	0.9	0	0.3	0.5			0.4	
	3				0.9	6.9	7.2	7.5	6.6	5.2	4.6	1.89
	5				0.9	0.3	0.7	0.8	0.9	0.6	1.0	
	10				0.9	0.04	0.5	0.2	0.1	0	0	0.76
AA 9CH	200	0.4	0.6	0.5	0.6	0	0	0.1			0.1	
	5				0.6	1.7	1.8	2.0	2.0	1.7	2.2	0.97
	10				0.6	0.4	0.6	0.6	0.5	0.1	0.3	1.04
AA 12CH	200	0.3	0.6	0.6	0.6	0	0.2	0.2			0.2	0.22
	3				0.6	1.8	1.7	1.4	1.7	0.5	0	
	5				0.6	2.0	2.5	2.4	2.4	1.8	2.4	0.70
	10				0.6	0.1	0.4	0.1	0.1	0	0	0.18
AA 30CH	200	0.2	0.5	0.5	0.5	0	0.1	0			0	
	3				0.5	0.7	0.8	0.5	0.6	0.2	0.2	
	5				0.5	0.8	1.7	1.1	1.0	0.5	0.7	
	10				0.5	0	0.1	0.1	0.2	0	0	
AA 10DH	200	0.6	0.7	0.8	0.8	0.3	0.3	0.4			1	
	3				0.8	7.7	13.4	12.8	9.6	6.3	0.8	1.02
	5				0.8	0.6	4.4	8.7	4.7	1.1	1.3	0.62
	10				0.8	1.7	2.8	1.0	0.7	0.4	0.1	
AA 12DH	200	0.8	1.0	0.5	0.7	0.4	0.6	0.3			0.4	
	3				0.7	0.6	0.6	0.1	0	0	0.5	
	5				0.7	0.9	1.8	1.4	1.1	0.6	0.7	
	10				0.7	0.2	0.2	0.1	0.3		0	
AA 24DH	200	0.5	0.6	0.5	0.2	1.6	0	0.5			0.8	
	3				0.2	1.6	2.1	1.5	0.9	0.5	1.6	
	5				0.2	5.9	13.0	11.8	9.9	8.6	7.1	2.74
	10				0.2	1.7	2.4	1.5	1.2		0.1	0.70
AA DH45	200	0	0.1	0.1	1.8	1.7	2	1.7				
	3			0.1	4.5	2.3	1.6	1.7	1.0	0.3		1.33
	5			0.1	1.3	0.8	1.4	1.1	0.9	0.5		0.43
	10			0.1	0.4	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5		0
AA DH45	200	0	0	0	0.3	0.7	0.9				0.4	
	3			0	2.3	0.6	0	0	0	0	0	
	5			0	0.6	0.6	0.5	0.2	0.1	0	0.4	0.73
	10			0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.37
AA DH45	200	0	0	0	0.9	0.5	0.7	0.4				
	3			0	7.0	7.1	5.4	3.4	1.4	0.8	1.2	
	5			0	1.0	1.2	0.9	0.8	0.8	0.3	1.1	0.53
	10			0	0.9	0.6	0.6	0.6	0.1	0	0.4	0
AA DH45	200	0.1	0.3	0.1	0.5	0.6	0.6	0.6				
	3			0.1	5.5	4.4	3.0	1.9	0.5	0	0	
	5			0.1	0.7	0.3	0.3	0	0	0	0.3	0.33

	10			0.1	0.8	0.2	0.4	0	0	0	0.3	0
AA DH45	200	0	0	0.3	0.9	0.7	0.9	0.8				
	3			0.3	3.4	2.5	1.9	1.9	1.6	1.0	2.0	
	5			0.3	2.7	2.5	2.1	1.5	1.6	1.1	1.5	1.07
	10			0.3	0.8	0.4	1.1	0	0	0	0	0.29
AA DH45	200	0	0.1	0.2	2	1.3	1.3	1.3				
	3			0.2	10.0	8.8	4.9	3.3	1.4	0.9	0	
	5			0.2	1.5	1.2	0.9	0.7	0.7	0.2	0.7	0.39
	10			0.2	1.3	0.6	1.0	0.9	0.3	0.3	0.8	0.48
AA D45	200	0	0	0.5	1.2	0.5	1.2	0.7				
	3			0.5	3.1	3.7	2.3	1.6	1.2	0.6	1.6	
	5			0.5	0.6	0.6	0.4	0.1	0	0	0	0.35
	10			0.5	0.8	0.2	0.2	0	0	0	0	0.40
AA DH45	200	0	0.3	0.2	1	0.8	1.2	0.6				
	3			0.2	2.2	1.8	1.6	1.6	1.4	1.0	2.0	
	5			0.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0	0	0	0.14
	10			0.2	2.9	2.1	2.2	1.8	1.9	1.7	2.2	0.69
AA DH45	200	0.2	0.2	0.2	0.8	0.4	0.4	0.4				
	3			0.2	0.4	0.4	0	0	0	0	0	
	5			0.2	1.2	0.4	0.5	0.3	0.3	0	0.4	0.09
	10			0.2	0.5	0	0.2	0.3	0.4	0.1	0.9	0.74
AA 60DH	200	0.4	0.4	0.2	0.4	0	0	0			0.4	
	3				0.4	0.5	0.5	0.3	0	0	0	
	5				0.4	2.3	2.3	2.6	2.7	2.1	2.7	0.89
	10				0.4	0	0.2	0.1	0.3		0.7	0.50
MM 5CH	200	0	0	0.1	0.3	0	0	0			0.1	
	3				0.3	0.7	1.5	1.6	1.2		1.5	
	5				0.3	2.2	2.6	2.7	2.4		2.2	
	10				0.3	0.7	0.3	0.3	0.2		1	
MM 6CH	200	0	0.2	0.8	0.4	0.3	0	0			0.1	0.06
	3				0.4	5.3	3.7	5.3	3.6		10.4	0
	5				0.4	0.4	0.4	41.7	31.3		21.5	0
	10				0.4	0.2	0	0	0		0	0.03
MM 9CH	200	0	0.2	0.3	0.2	0	0	0			0.1	
	3				0.2	1.6	2.0	3.0	3.3		5.1	1.27
	5				0.2	0.1	0	2.0	4.2		2.0	
	10				0.2	0	0.9	1.0	0.9		1.4	
MM 12CH	200	0.2	0.4	0.1	0.4	0	0.2	0			0.3	0
	3				0.4	0.5	0.4	2.5	2.7		3.0	
	5				0.4	1.4	1.0	2.1	1.0		0.3	
	10				0.4	1.9	1.7	3.5	3.5		2.7	0.6
MM 30CH	200	-0.1	0.4	0.1	0.3	0.1	0	0			0	
	3				0.3	0.7	0.6	0.1	1.1		2.5	
	5				0.3	0.2	0	0	0		0.2	
	10				0.3	0.1	0	0	0.1		0.6	
MM 10DH	200	0.4	0.5	1	0.8	0.2	0.3	0.2			0.5	
	3				0.8	0.6	0	0.3	0.4		1.1	
	5				0.8	8.6	8.3	7.7	9.7		10.8	
	10				0.8	0.6	0.2	0.3	0.4		0.9	
MM 12DH	200	0.7	0.3	0.5	0	0.3	0.2	0			0.2	

	3				0	11.1	9.9	9.8	8.2		6.6	
	5				0	1.6	1.4	1.3	1.2		1.2	
	10				0	0.9	1.0	1.1	1.0		1.3	
MM 24DH	200	2.5	2.7	2.6	3	2.7	2.5	2.3				
	3				3	16.9	20.4	33.2	55.5			
	5				3	3.8	5.3	6.2	6.8			
	10				3	2.6	2.3	2.3	2.3			
MM 60DH	200	0.4	0.5	0.4	1.0	0.4	0.5	0.1			0.5	
	3				1.0	6.2	5.3	4.6	5.0	3.6	2.1	
	5				1.0	4.2	5.6	5.0	10.0	9.4	9.1	
	10				1.0	0.6	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5	

a) volume of the solution in the container; b) Excess conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>2)</sup> Excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ), namely the difference between the heat of mixing of SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied.

**Tabella 17** Conducibilità ( $\chi_t$ ) e calori eccesso  $Q_{\text{mix}}^E$  (J Kg<sup>-1</sup>) per EDS di Arnica Montana (AM) at 298 K

System	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=1}^b$	$\chi_{t=64}^b$	$\chi_{t=113}^b$	$\chi_{t=372}^b$	$\chi_{t=1}^E c$	$\chi_{t=64}^E c$	$\chi_{t=113}^E c$	$\chi_{t=372}^E c$	$-Q_{\text{mix}}^E d$
AM 6CH	200	5	5	5.1		0	0	0.1		-
	20	5.1	9.4	11.5		0.1	3.8	5.4		-
	10	5.1	7.6	9.1	20.8	0.1	2.2	3.3	9.7	-
	3	5.7	25.7	28.9		0.7	19.9	22.4		-
	1	5.6	23.7	33.1	45.6	0.6	16.7	24.5	24.3	18.1
AM 7CH	200	4.9	5	5.1	5.1	0	0	0.1	0.1	-
	20	5.2	8.8	9.2	11.5	0.2	3.5	3.6	4.4	3.38
	10	5.2	6.5	8.2	16	0.2	1.1	2.4	6.6	6.56
	3	5.4	9	11		0.4	3.1	4.3		-
	1	5.7	20.2	36		0.7	13.4	27.6		-
AM 9CH	200	4.9	5	5.1	5	0	0	0.1	0	
	20	5.2	8.3	8.9	7.9	0.2	2.9	3.1	0.2	4.63
	10	5.2	8	9.3		0.2	2.5	3.4		-
	3	5.5	7.8	11.5	24.7	0.5	1.9	5.0	13.6	11.90
	1	5.5	23.2	31.2	48.3	0.5	16.4	22.8	29.5	19.0
AM 12CH	200	5	5	5	4.9	0	0	0	0	
	20	5	7.5	7.8	11.4	0	2.1	2.0	3.7	2.43
	10	5	8.2	9.3		0	1.3	0.9		-
	3	5.5	10.2	15.3	26.8	0.5	4.2	8.5	15.7	10.30
	1	5.6	18	30.7		0.6	11.1	22.3		-

<sup>a)</sup> volume of the solution in the container; <sup>b)</sup> Electrical conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ); <sup>c)</sup> Excess conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>d)</sup> Excess heat of mixing  $Q_{\text{mix}}^E$  (J kg<sup>-1</sup>), namely the difference between the heat of mixing of SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied.

**Tabella 18** Proprietà termodinamiche e di trasporto per EDS di 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in NaHCO<sub>3</sub> o H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, at 298K.

System	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH(1)}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E NaOH(2)}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl(3)}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E HCl(4)}}$	$\chi^{(5)}$	$\chi^{\text{E(6)}}$
H <sub>2</sub> O	1.05±0.05 <sup>(7)</sup>		0.42±0.03 <sup>(8)</sup>		1.2±0.1 <sup>(9)</sup>	
2,4-D 6 CH <sup>a1</sup>	1.80	0.78	0.31	0.06	7.6	2.6
2,4-D 9 CH <sup>a1</sup>	1.60	0.58	0.37	0.12	7.2	2.2
2,4-D 12 CH <sup>a1</sup>	1.40	0.38	0.31	0.06	6.7	1.7
2,4-D 4 CH <sup>a2</sup>	1.40	0.42	0.37	0.12	9.2	4.2
2,4-D 7 CH <sup>a2</sup>	2.10	1.08	0.46	0.22	6.9	1.9
2,4-D 8 CH <sup>a2</sup>	1.35	0.33	0.27	0.03	6.1	1.1
2,4-D 9 CH <sup>a2</sup>	1.59	0.57	0.40	0.16	7.2	2.2
2,4-D 12 CH <sup>a2</sup>	3.90	2.90	1.10	0.83	22.7	17.7
2,4-D 6 CH <sup>b1</sup>	1.50	0.80	0.05	0.05	1.5	0.5
2,4-D 9 CH <sup>b1</sup>	1.30	0.60	0.10	0.10	1.7	0.7
2,4-D 12 CH <sup>b1</sup>	2.50	1.80	0.15	0.15	2.9	1.9
2,4-D 4 CH <sup>c1</sup>	6.40	3.50	1.70	1.45	33.5	20.0
2,4-D 6 CH <sup>c1</sup>	2.44	1.40	0.58	0.34	12.9	7.9
2,4-D 8 CH <sup>d1</sup>	2.04	1.90	0.27	0.27	7.5	6.5
2,4-D 4 CH <sup>d1</sup>	2.67	2.00	0.50	0.50	14.6	13.6
2,4-D 8 CH <sup>d2</sup>	1.33	0.63	0.15	0.15	10.2	9.2
2,4-D 9 CH <sup>d2</sup>	1.97	1.30	0.25	0.25	5.6	4.6

<sup>1)</sup>Heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with NaOH 0.01m. <sup>2)</sup>Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with NaOH 0.01m. <sup>3)</sup>Heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with HCl 0.01m. <sup>4)</sup>Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with HCl 0.01m. <sup>5)</sup>Electrical conductivity in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>6)</sup>Excess conductivity in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>7)</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of NaOH 0.01 m with water. <sup>8)</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of HCl 0.01 m with water. <sup>9)</sup> Average and standard deviation determined using 60 experimental measurement of water. <sup>a)</sup> Samples with an age of 1000 days. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples <sup>1</sup> are prepared in 50 mL, while samples <sup>2</sup> in 250mL <sup>b)</sup> Samples with an age of 1000 days. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples <sup>1</sup> are prepared in 50 mL. <sup>c)</sup> Samples with an age of 1500 days. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples <sup>1</sup> are prepared in 50 mL. <sup>d)</sup> Samples with an age of 1500 days. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples <sup>1</sup> are prepared in 50 mL, while samples <sup>2</sup> in 250mL.

**Tabella 19** Trattamenti calorimetrici di EDS di 2,4-dichlorophenoxyiacetic acid (2,4-D) in solvente NaHCO<sub>3</sub> o in H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con soluzioni di NaOH o HCl, a 298K.

$m_{\text{HCl}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl b}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl c}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl d}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl e}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl f}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl g}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl h}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl i}}$
5.0·10 <sup>-6</sup>	0	0						
1.0·10 <sup>-5</sup>	0	0						
3.0·10 <sup>-5</sup>	0.27	0.20						
5.7·10 <sup>-4</sup>	0.27	0.23						
3.0·10 <sup>-3</sup>	0.27	0.23						
9.7·10 <sup>-3</sup>	0.27	0.23						
1.1·10 <sup>-2</sup>	0.27	0.23						
2.0·10 <sup>-2</sup>	0.27	0.23						
6.7·10 <sup>-2</sup>	0.27	0.23						
1.6·10 <sup>-4</sup>			0.10	0.16				
4.9·10 <sup>-4</sup>			0.10	0.16				
9.1·10 <sup>-4</sup>			0.10	0.16				
1.8·10 <sup>-3</sup>			0.10	0.16				
4.6·10 <sup>-3</sup>			0.10	0.16				
9.5·10 <sup>-3</sup>			0.10	0.16				
5.0·10 <sup>-6</sup>					0	0	0	0
1.0·10 <sup>-5</sup>					0	0	0	0
3.0·10 <sup>-5</sup>					0.03	0.04	0.03	0.05
4.0·10 <sup>-5</sup>					0.03	0.04	0.03	0.05
5.2·10 <sup>-5</sup>					0.03	0.04	0.03	0.05
3.6·10 <sup>-4</sup>					0.03	0.04	0.03	0.05
7.5·10 <sup>-4</sup>					0.03	0.04	0.03	0.05
$m_{\text{NaOH}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH b}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH c}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH d}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH e}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH f}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH g}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH h}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH i}}$
2.9·10 <sup>-4</sup>		0.34						
6.9·10 <sup>-4</sup>		0.64						
1.3·10 <sup>-3</sup>		0.80						
3.1·10 <sup>-3</sup>		0.93						
5.6·10 <sup>-3</sup>		1.02						
1.1·10 <sup>-2</sup>	0.81	1.04	0.25	0.38	0.07	0.09	0.08	0.11

<sup>a)</sup> Molality of probe solutions (mol kg<sup>-1</sup>). <sup>b)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 8 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>c)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 10 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>d)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 12 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>e)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 9 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>f)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 6 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>g)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 9 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>h)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 11 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. <sup>i)</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4D 12 CH. Active principle: 2,4-Dichlorophenoxyiacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5·10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

**Tabella 20** Coefficienti angolari e termini noti ( $y=mx+q$ ) di rette ottenute per interpolazione lineare di:  $Q_{mix}^E$  (J kg<sup>-1</sup>) di EDS con NaOH 0.01 m, a vari rapporti di diluizione (tabella precedente), vs la concentrazione di NaHCO<sub>3</sub> in mol Kg<sup>-1</sup>; di  $\chi^E$  (μS cm<sup>-1</sup>) di EDS a vari rapporti di diluizione (tabelle precedenti) e  $Q_{mix}^E$  di EDS con NaOH 0.01 m, agli stessi rapporti di diluizione; di  $\chi^E$  (μS cm<sup>-1</sup>) di EDS a vari rapporti di diluizione (tabelle precedenti) e  $Q_{mix}^E$  di EDS con HCl 0.01 m, agli stessi rapporti di diluizione; di  $Q_{mix}^E$  delle EDS con NaOH 0.01 m e HCl 0.01 m, agli stessi rapporti di diluizione; di  $Q_{mix}^E$  di EDS con HCl 0.01m agli stessi rapporti di diluizione.

Sistema	m <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	m <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	q <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	m <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	q <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	m <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	q <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	m <sub>5</sub> <sup>e)</sup>
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)  $-Q_{mixc}^E (NaOH) = m_1 * m_{Na}^+$ ;

b)  $\chi^E = m_2 * (-Q_{Mix}^E [NaOH]) + q_2$ ;

c)  $\chi^E = m_3 * (-Q_{Mix}^E [HCl]) + q_3$ ;

d)  $-Q_{Mixc}^E (NaOH) = m_4 * (-Q_{Mix}^E [HCl]) + q_4$ ;

e)  $-Q_{Mixc}^E (HCl) = m_5 * m_{Na}^+$ ;

**Tabella 21** Misure di pH relative a soluzioni a titolo noto di NaHCO<sub>3</sub>, a 25°C

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

<sup>a</sup>)Media e deviazione standard calcolate utilizzando 60 misure sperimentali ai H<sub>2</sub>O bidistillata

**Tabella22** pH eccesso di EDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> entrambe 5.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema <sup>1</sup>	pH <sup>E,a</sup>	pH <sup>E,a</sup>	pH <sup>E,a</sup>	pH <sup>E,a</sup>
	21 <sup>b</sup>	177 <sup>b</sup>	254 <sup>b</sup>	382 <sup>b</sup>
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

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

**Tabella23** pH eccesso diEDS principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> entrambe 5.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: succussione.

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>		pH <sup>E,a,b</sup>
	Età		
	175 <sup>c</sup>	254 <sup>c</sup>	396 <sup>c</sup>
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

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

**Tabella 24** pH eccesso di SDA principio attivo Arsenicum Sulfuricum Rubrum(ASR) at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: successione

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>	
	<i>Età</i>	
	118 <sup>c</sup>	338 <sup>c</sup>
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

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

**Tabella25** pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: successione

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>	
	Età	
	96 <sup>c</sup>	296 <sup>c</sup>
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	
W 30CH	0,6	
W 30CH	0,5	
W 30CH	0,7	

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

**Tabella26** pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 7.5 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6,7 ± 0.2; metodo di dinamizzazione: successione

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>	
	Età	
	86 <sup>c</sup>	315 <sup>c</sup>
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

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

**Tabella27** pH eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6.9± 0.2.; metodo di dinamizzazione: successione

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>	pH <sup>E,a,b</sup>
	<b>91<sup>c</sup></b>	<b>323<sup>c</sup></b>
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	0,2
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

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

**Tabella28** pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6.9± 0.2.; metodo di dinamizzazione: successione

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>
	<i>Età</i>
	<b>91<sup>c</sup></b>
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

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

**Tabella29** pH eccesso di EDS principio attivo 2.4-acido diclorofenossiacetico at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6.9± 0.2metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>	
	<i>Età</i>	
	91 <sup>c</sup>	309 <sup>c</sup>
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

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

**Tabella30** pH eccesso di EDS principio attivo nessuno at 25°C. Solvente: soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> 10.0 × 10<sup>-5</sup> M (mol L<sup>-1</sup>). pH del solvente: 6.9± 0.2; metodo di dinamizzazione: vortex

Sistema	pH <sup>E,a,b</sup>		pH <sup>E,a,b</sup>
	<i>Età</i>		
	92 <sup>c</sup>	144 <sup>c</sup>	286 <sup>c</sup>
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	

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

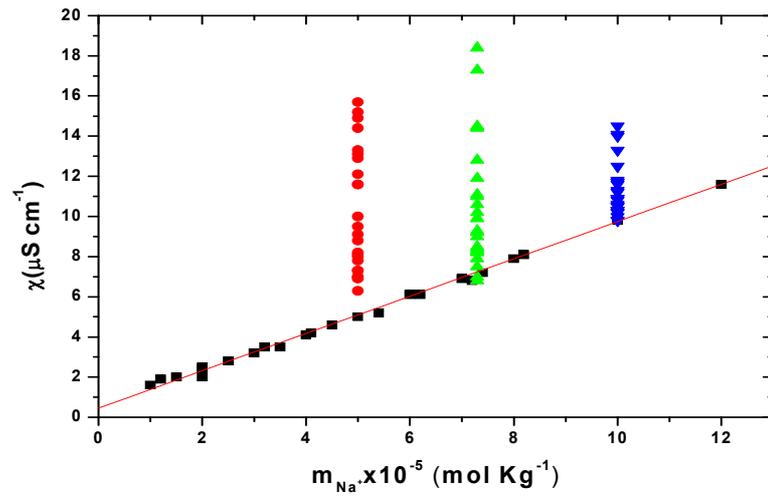
**Tabella 31** Per ciascun campione sono riportate le variazioni di f.e.m.,  $E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS}$  misurate alla concentrazione di NaCl a cui si effettuata la misura,  $m_{NaCl}$ , e le attività,  $a_{\pm}^{H_2O}$  e  $a_{\pm}^{H_2O/EDS}$ , e i coefficienti d'attività,  $\gamma_{\pm}^{H_2O}$  e  $\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$  in solvente acqua e solvente misto acqua-EDS calcolati.

System	$m_{NaCl}$	$E_{H_2O} - E_{H_2O/EDS}$	$a_{\pm}^{H_2O}$	$a_{\pm}^{H_2O/EDS}$	$\gamma_{\pm}^{H_2O}$	$\gamma_{\pm}^{H_2O/EDS}$
W 9CH	0,9899	0,4	0,6464	0,651	0,6530	0,658
W 3CH	1,0517	1,2	0,6857	0,702	0,6520	0,667
W 12CH	1,0597	0,5	0,6908	0,698	0,6518	0,658
W 30CH	1,0328	0,4	0,6737	0,679	0,6523	0,657
W 3CH	0,9950	0,5	0,6497	0,656	0,6529	0,659
W 6CH	1,0310	0,4	0,6725	0,678	0,6523	0,657
W 9 CH	0,9950	0,5	0,6497	0,656	0,6529	0,659
W 30CH	0,9160	0,2	0,5998	0,602	0,6547	0,657
MIX <sup>a)</sup>	0,4002	0,2	0,2756	0,277	0,6886	0,691
MIX <sup>a)</sup>	0,9879	0,6	0,6452	0,653	0,6531	0,661
W 12CH	0,0108	2,3	0,0097	0,010	0,8990	0,940
W 3CH	0,0995	0,7	0,0772	0,078	0,7760	0,787
W 30CH	0,1000	0,2	0,0776	0,078	0,7756	0,779
W 30CH	1,0055	0,1	0,6563	0,658	0,6527	0,654
W 30CH	1,2084	0,4	0,7859	0,792	0,6504	0,655
W 30CH	0,0973	0,5	0,0756	0,076	0,7774	0,785
W 30CH	0,8993	0,3	0,5892	0,593	0,6551	0,659
W 12CH	0,1024	0,1	0,0793	0,079	0,7741	0,776
W 12CH	0,8589	0,1	0,5637	0,565	0,6563	0,658
W 30CH	0,0998	0,5	0,0774	0,078	0,7758	0,783
W 12CH	1,0000	0,5	0,6528	0,659	0,6528	0,659
W 12CH	1,0000	0,5	0,6528	0,659	0,6528	0,659
W 12CH	1,0000	0,1	0,6528	0,654	0,6528	0,654
GCl 12 CH	1,0000	3,4	0,6528	0,697	0,6528	0,697
GCl 12 CH	1,0000	1,0	0,6528	0,666	0,6528	0,666
W 1CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 30CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 6CH	1,0000	1,9	0,6528	0,677	0,6528	0,677
W 6CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 1CH	1,0000	0,3	0,6528	0,657	0,6528	0,657
W 30CH	1,0000	0,4	0,6528	0,658	0,6528	0,658
W 30CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 30CH	1,0000	0,4	0,6528	0,658	0,6528	0,658
W 12CH	1,0000	0,1	0,6528	0,654	0,6528	0,654
W 30CH	0,0100	1,2	0,0090	0,009	0,9022	0,923
W 30CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 12CH	0,0100	5,1	0,0090	0,010	0,9022	0,996
W 30CH	0,0100	1,4	0,0090	0,009	0,9022	0,927
W 30CH	1,0000	0,2	0,6528	0,655	0,6528	0,655
W 12CH	0,0100	1,2	0,0090	0,009	0,9022	0,923
W 12CH	1,0000	0,1	0,6528	0,654	0,6528	0,654
W 30CH	0,0100	5,1	0,0090	0,010	0,9022	0,996

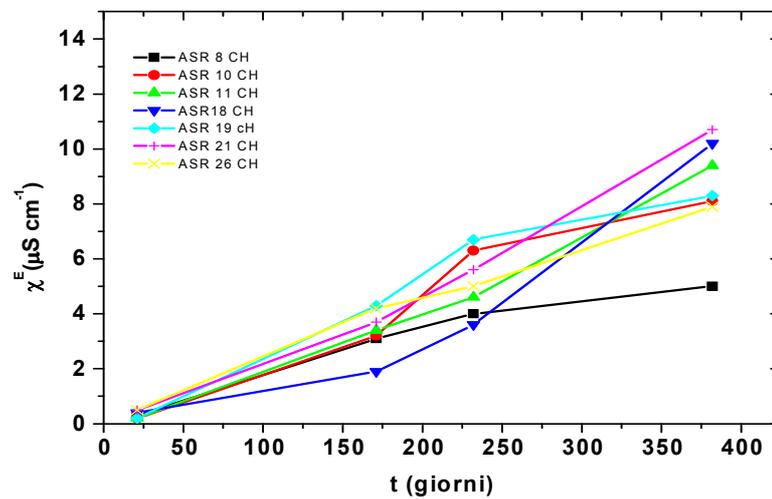
W 12CH	0,0100	0,3	0,0090	0,009	0,9022	0,907
W 6CH	0,0100	1,0	0,0090	0,009	0,9022	0,920
W 12CH	1,0000	0,1	0,6528	0,654	0,6528	0,654
W 30CH	1,0000	0,4	0,6528	0,658	0,6528	0,658
W 9CH	0,0100	0,5	0,0090	0,009	0,9022	0,911
W 12CH	0,0100	2,1	0,0090	0,009	0,9022	0,940
W 6CH	0,1000	0,3	0,0776	0,078	0,7756	0,780
W 3CH	0,0992	0	0,0770	0,077	0,7762	0,776
W 12CH	0,1048	0	0,0810	0,081	0,7726	0,773
W 30CH	0,0994	0,1	0,0771	0,077	0,7760	0,778
W 30CH	0,7088	0	0,4695	0,470	0,6624	0,662
ASR 9CH	0,1011	0,7	0,0783	0,079	0,7749	0,786
ASR 12CH	0,1002	0	0,0777	0,078	0,7755	0,776
2,4-D 12 CH	0,1100	0	0,0846	0,085	0,7694	0,769
ASR 9CH	0,1000	0,1	0,0776	0,078	0,7756	0,777
ASR 9CH	0,3162	0,1	0,2220	0,222	0,7019	0,703
W 12CH	0,1035	0,5	0,0800	0,081	0,7734	0,781
W 30CH	0,1140	0,1	0,0874	0,088	0,7670	0,769
W 9CH	1,9600	0,8	1,3093	1,330	0,6530	0,658
W 9CH	3,0574	1,2	2,1920	2,244	0,6520	0,667
W 3CH	1,9068	1,2	1,2688	1,299	0,6518	0,658
W 3CH	2,8214	0,2	1,9848	1,993	0,6523	0,657
W 30CH	1,8534	0,4	1,2304	1,240	0,6529	0,659
W30CH	2,9163	0,3	2,0668	2,079	0,6523	0,657
W 12CH	1,9678	0,2	1,3130	1,318	0,6529	0,659
W 12CH	2,8804	0,7	2,0356	2,064	0,6547	0,657
W 30CH	2,9589	0,1	2,1042	2,108	0,6518	0,654
W 3CH	1,9598	0,2	1,3072	1,312	0,6886	0,691
W 3CH	3,0065	0,2	2,1464	2,155	0,6531	0,661
2,4-D 9 CH	1,9598	0,2	1,3072	1,312	0,8990	0,940
2,4-D 9 CH	3,0065	0,2	2,1464	2,155	0,7760	0,787
W 12CH	2,3382	0,3	1,5912	1,601	0,7756	0,779
W 9CH	2,0988	0,3	1,4094	1,418	0,6527	0,654
W 12CH	1,2935	0,2	0,8440	0,847	0,6504	0,655
W 12CH	2,4012	0,2	1,6404	1,647	0,7774	0,785
W 12CH	3,0233	0,2	2,1614	2,170	0,6551	0,659
W 30CH	1,2039	0,3	0,7843	0,789	0,7741	0,776
W 30CH	1,1840	0,1	0,7711	0,773	0,6563	0,658
W 30CH	1,9660	0,1	1,3117	1,314	0,6671	0,678
W 12CH	2,0000	1,2	1,3365	1,368	0,7170	0,734
W 12CH	2,0000	3,1	1,3365	1,420	0,6654	0,681
W 12CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,7035	0,706
GCI 12 CH	2,0000	1,1	1,3365	1,365	0,6639	0,669
GCI 12 CH	3,0000	0,9	2,1406	2,178	0,7087	0,713
W 1CH	2,0000	0,2	1,3365	1,342	0,6672	0,670
W 1CH	3,0000	0,4	2,1406	2,157	0,7067	0,716
W 12CH	2,0000	0,1	1,3365	1,339	0,7112	0,713
W 12CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,6670	0,670
W 30CH	2,0000	0,2	1,3365	1,342	0,7139	0,717

W 30CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,6670	0,670
W 6CH	2,0000	0,1	1,3365	1,339	0,7139	0,717
W 6CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,6805	0,685
W 1CH	2,0000	0	1,3365	1,336	0,6715	0,675
W 1CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,6525	0,655
W 30CH	2,0000	0,4	1,3365	1,347	0,6832	0,686
W 30CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,7149	0,718
W 30CH	2,0000	0,2	1,3365	1,342	0,6515	0,655
W 30CH	3,0000	0,2	2,1406	2,149	0,6513	0,653
W 12CH	2,0000	0,1	1,3365	1,339	0,6672	0,668
W 12CH	3,0000	0,1	2,1406	2,145	0,6682	0,684
W 30CH	2,0000	0,3	1,3365	1,344	0,6682	0,710
W 30CH	3,0000	0,1	2,1406	2,145	0,7135	0,716
W 30CH	2,0000	0,1	1,3365	1,339	0,6682	0,683
W 12CH	2,0000	0	1,3365	1,336	0,7135	0,726
W 12CH	3,0000	0	2,1406	2,141	0,6682	0,671
W 12CH	3,0000	0	2,1406	2,141	0,7135	0,719

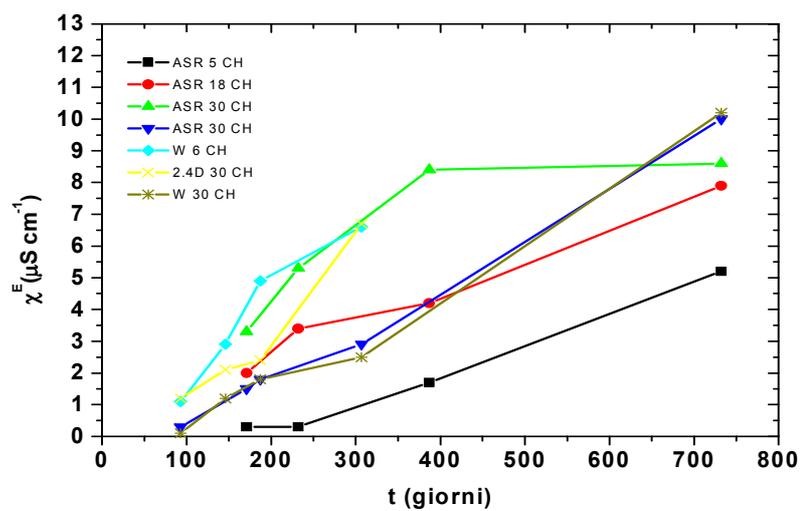
Unità di misura : moli NaCl/kg solvente misto for m; mV per E. <sup>a)</sup> Mix:mescolamento di campioni diversi di EDS



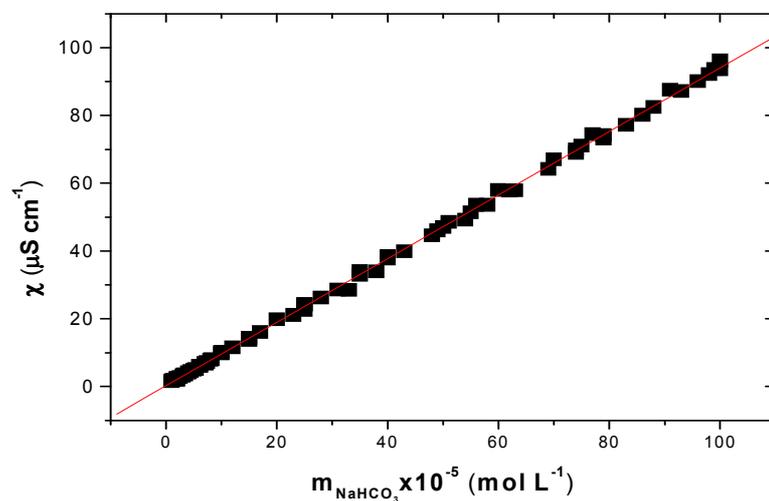
**Figura 6.1.** Confronto tra la conducibilità elettrica specifica di campioni, a tre diverse concentrazioni di Na<sup>+</sup> (●)  $5 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , (▲)  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , (▼)  $10 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , e la conducibilità di NaHCO<sub>3</sub> (■), in funzione della concentrazione molale di Na<sup>+</sup>



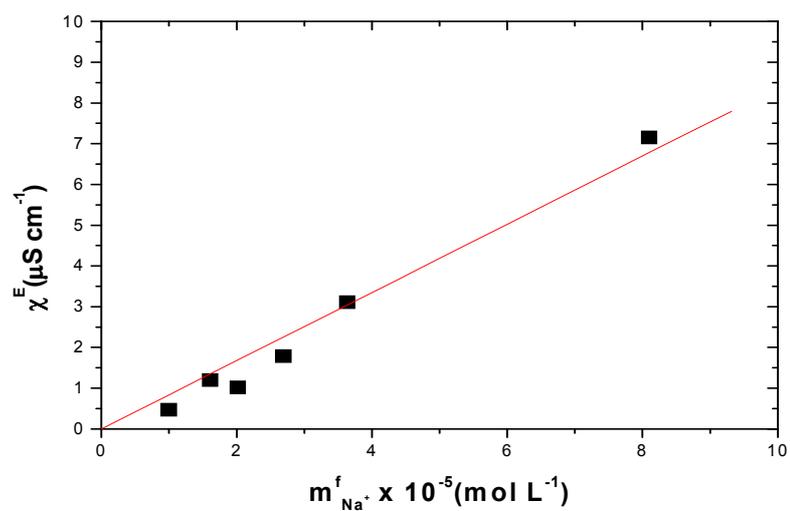
**Figura 6.2** Conducibilità eccesso ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella A.



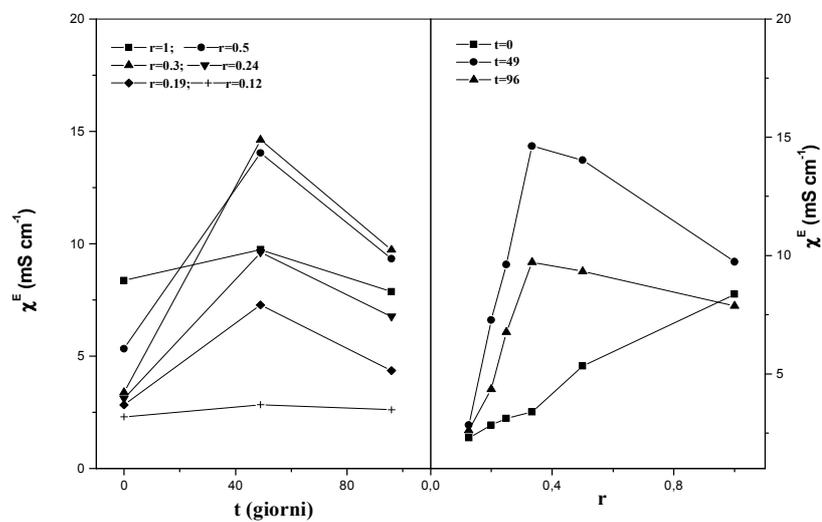
**Figura 6.3** Conducibilità eccesso ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) in funzione del tempo (giorni). Tabella semplificata di riferimento: Tabella B.



**Figura 6.4** Retta di taratura della conducibilità elettrica specifica in funzione della concentrazione di  $\text{NaHCO}_3$  a 25°C



**Figura 6.5-** conducibilità eccesso di 2,4-D 9 CH vs concentrazione finale di bicarbonato di sodio,  $b = 0.84 \pm 0.04$ .



**Figura 6.6** – conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp., per il campione Mix 2

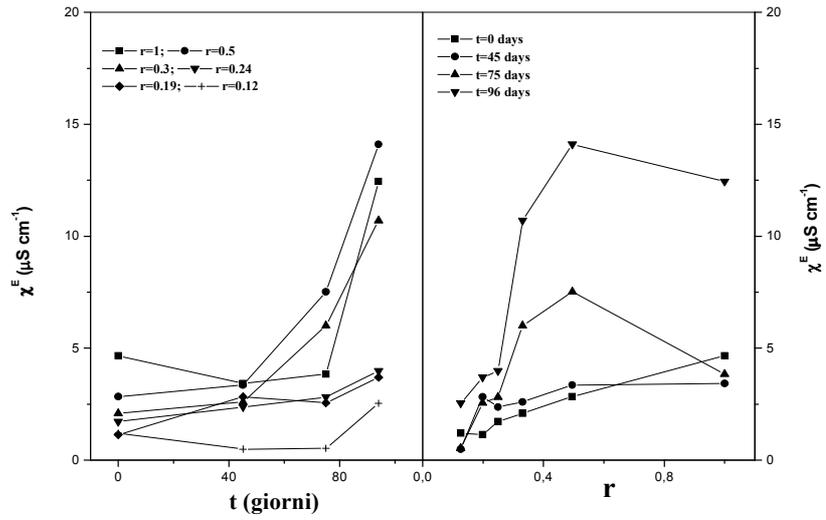


Figura 6.7- conducibilità eccesso vs tempo (t) e rapporto di diluizione (r), risp, per il campione Mix 3

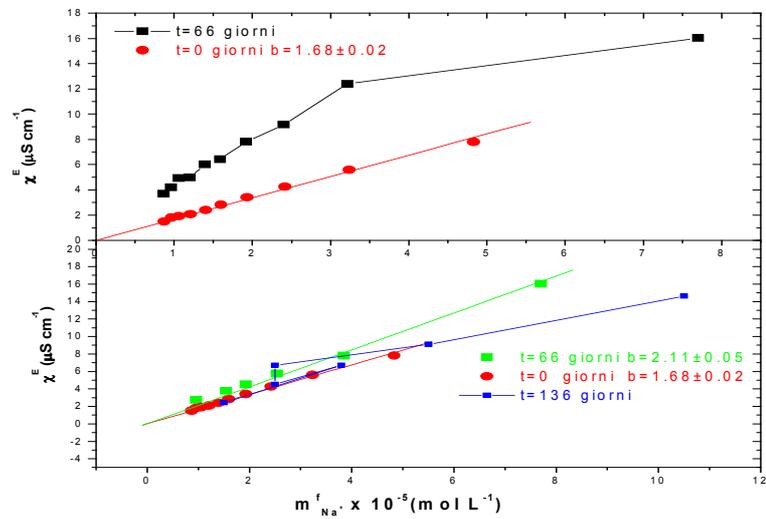
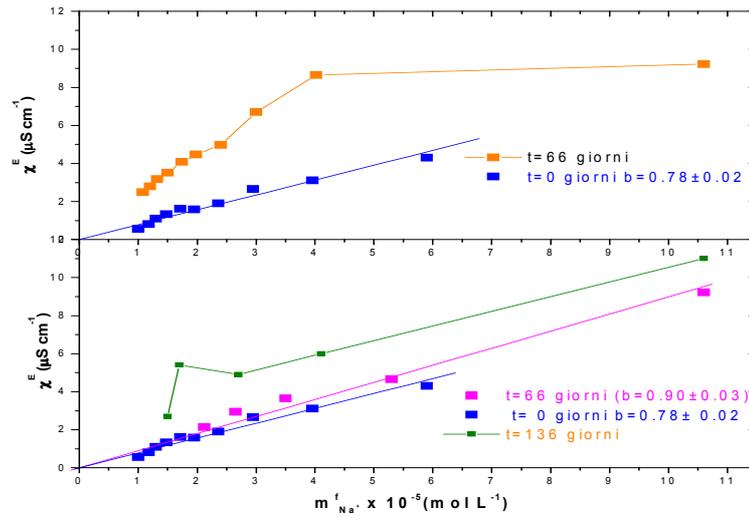
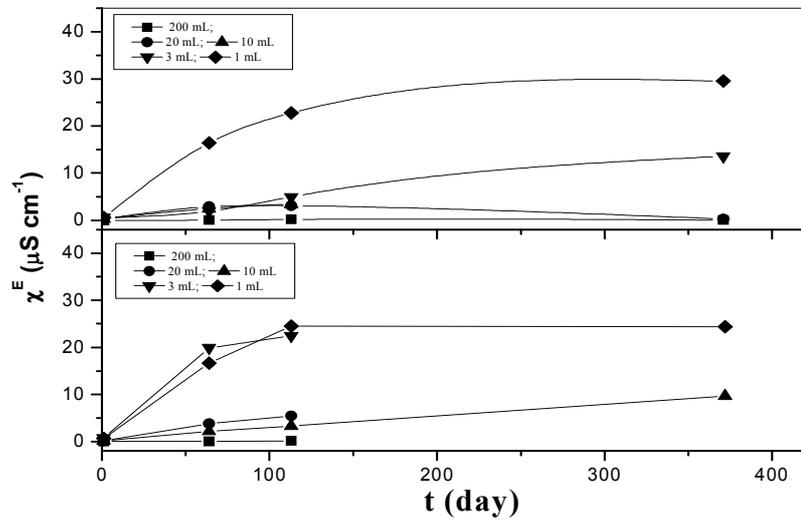


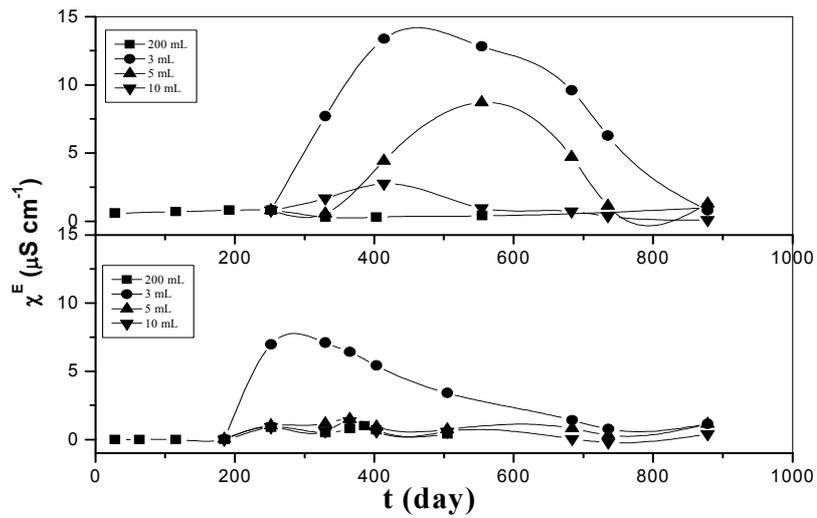
Figura 6.8-Conducibilità eccesso di ASR 14 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio



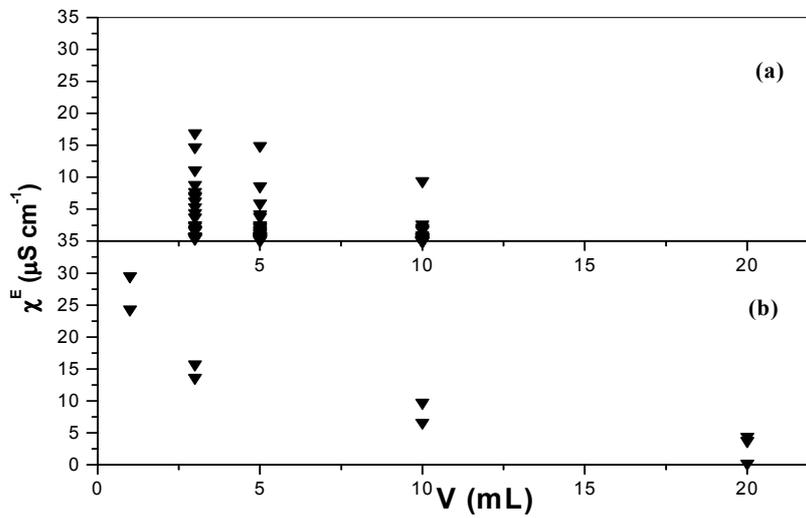
**Figura 6.9** Conducibilità eccesso di ASR 9 DH a diversi rapporti di diluizione preparati in due tempi , in funzione della concentrazione finale di bicarbonato di sodio



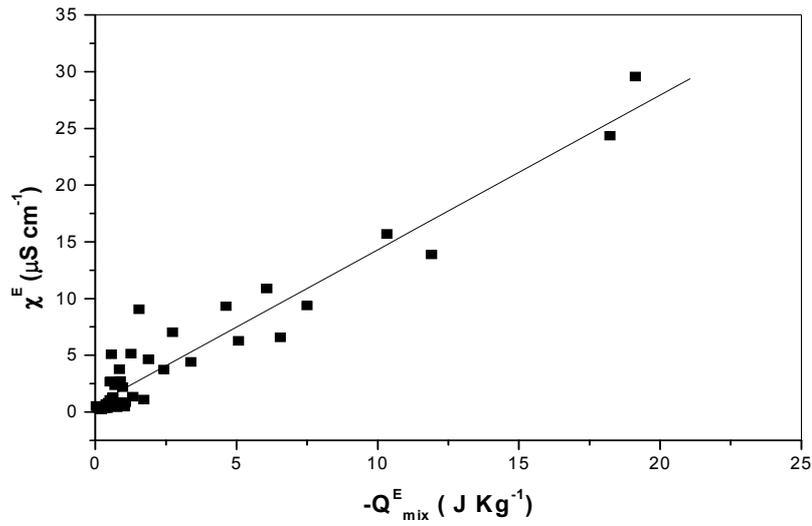
**Fig 6.10** Evoluzioni temporali degli eccessi di conducibilità per due campioni suddivisi in volumi più piccoli subito dopo la preparazione, cioè a tempo zero; i campioni più piccoli evolvono più rapidamente.



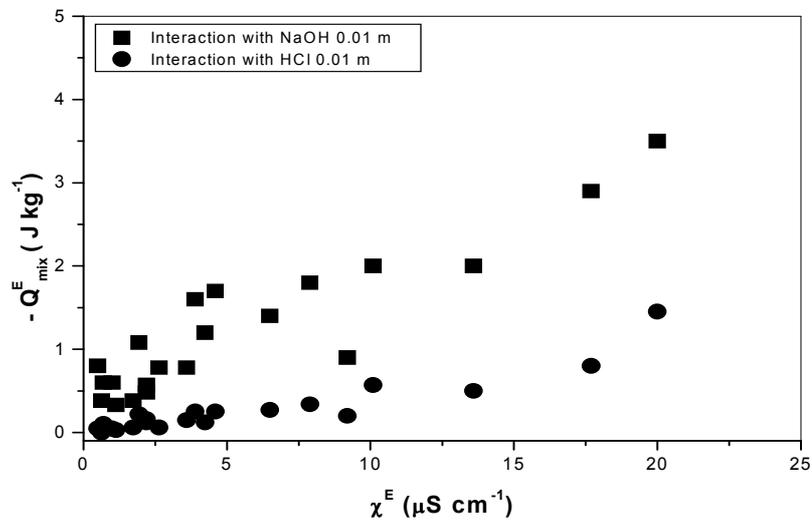
**Fig. 6.11** Evoluzioni temporali degli eccessi di conducibilità di due campioni inizialmente conservati in volumi grandi (200ml) e ripartiti dopo alcuni mesi in volumi minori. Il trend qualitativo è molto simile a quello del grafico precedente sebbene i tempi in cui è stata effettuata la ripartizione siano molto diversi.



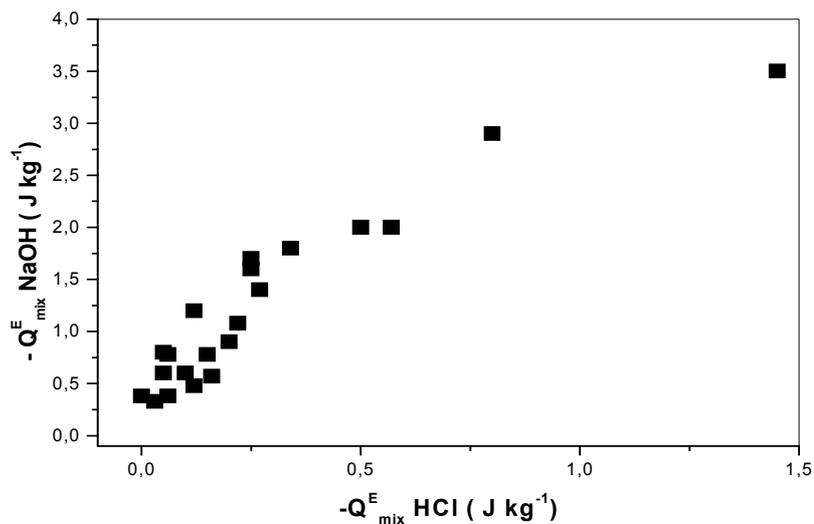
**Fig. 6.12** Gli eccessi di conducibilità in funzione del volume dei campioni per i campioni riportati in tab. 15-16. La figura mostra un'inaspettata correlazione di tipo esponenziale tra il parametro eccesso ed il volume di soluzione



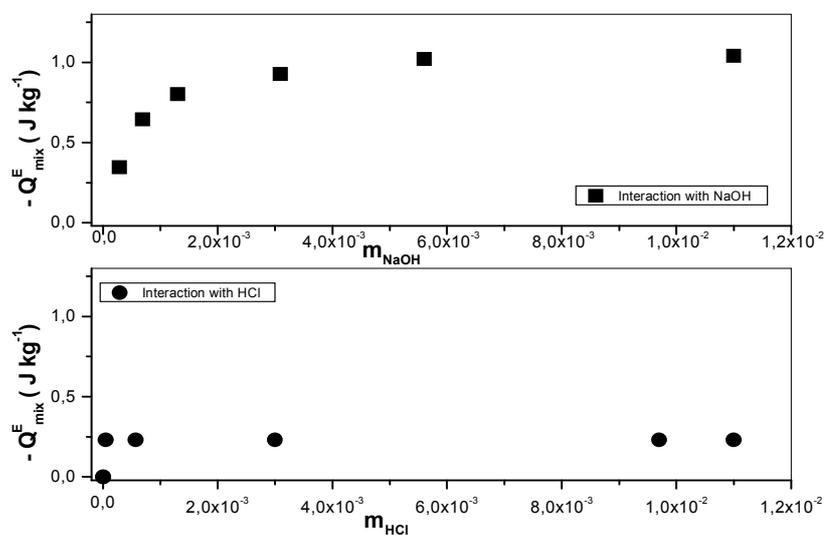
**fig.6.13-** correlazione lineare tra i parametri eccesso: l'eccesso di conducibilità,  $\chi_E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e l'eccesso di calore di mescolamento  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ).



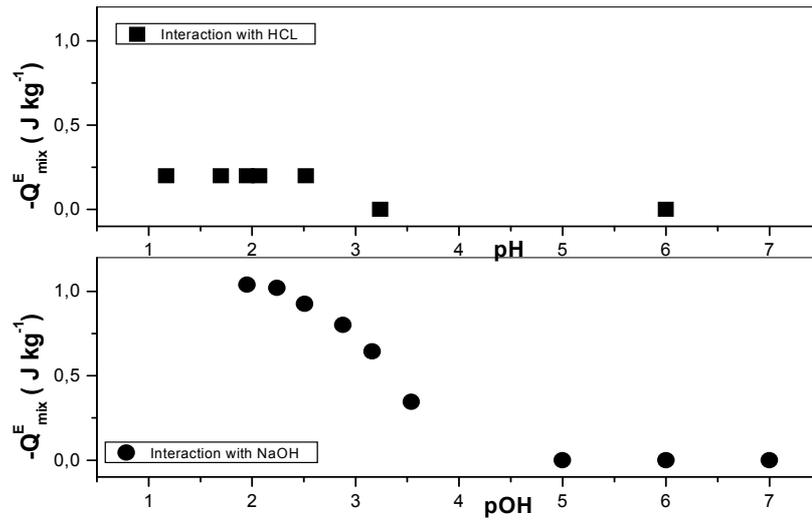
**Fig.6.14** correlazione tra gli eccessi dei calori di mescolamento delle EDS con NaOH 0.01 m e HCl 0.01 m e gli eccessi di conducibilità



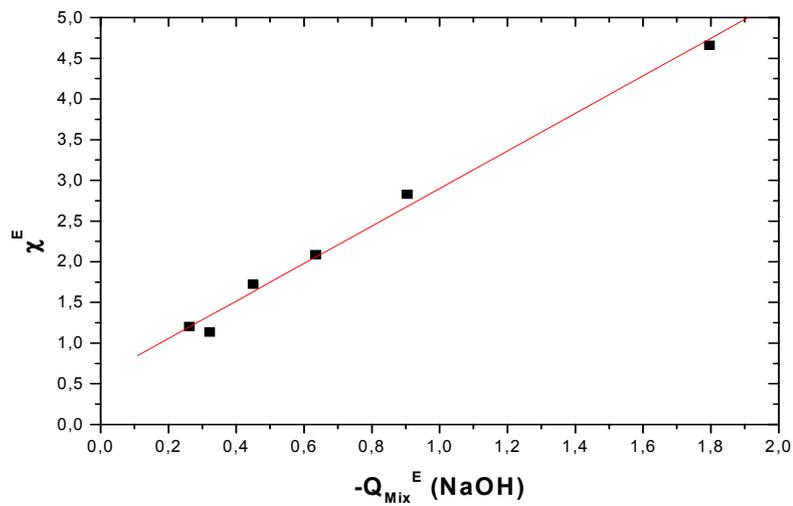
*Fig.6.15* eccessi dei calori di mescolamento ottenuti dal mescolamento delle EDS con soluzioni di NaOH 0.01 m e HCl 0.01 m



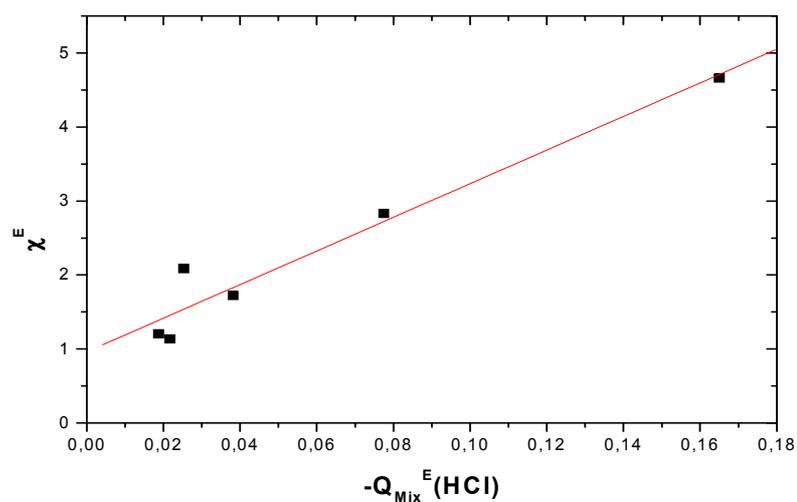
*fig.6.16* eccessi di calore di mescolamento di EDS con soluzioni a diverse concentrazioni di NaOH e HCl



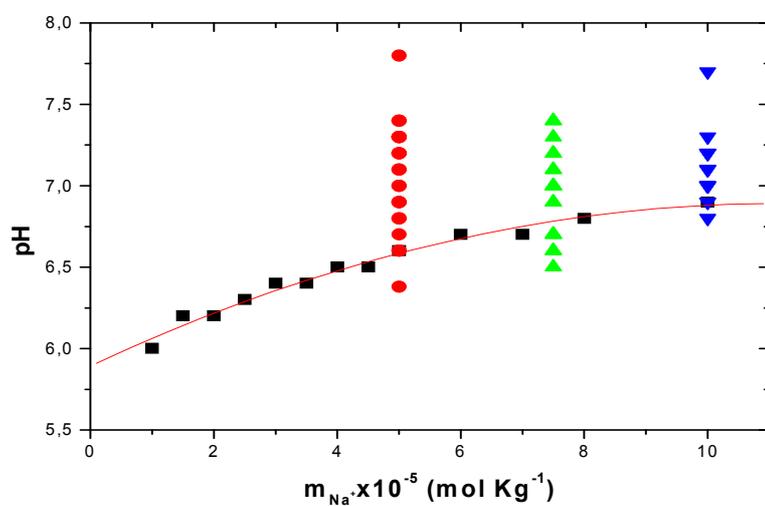
**Fig.6.17** eccessi di calore di mescolamento delle EDS in funzione del pH e del pOH delle soluzioni di HCl e NaOH impiegate nelle misure



**Figura 6.18** –conduttività eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con NaOH 0.01 m a diverse diluizioni



**Figura 6.19** –conducibilità eccesso di mix 3 s diverse diluizioni vs calore di mescolamento eccesso di mix 3 con HCl 0.01 a diverse diluizioni



**Figura 6.20.** Confronto tra il pH di campioni, a tre diverse concentrazioni di  $\text{Na}^+$  ( $\bullet$ )  $5 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , ( $\blacktriangle$ )  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , ( $\blacktriangledown$ )  $10 \times 10^{-5} \text{ mol Kg}^{-1}$ , e il pH di  $\text{NaHCO}_3$  ( $\blacksquare$ ), in funzione della concentrazione molale di  $\text{Na}^+$

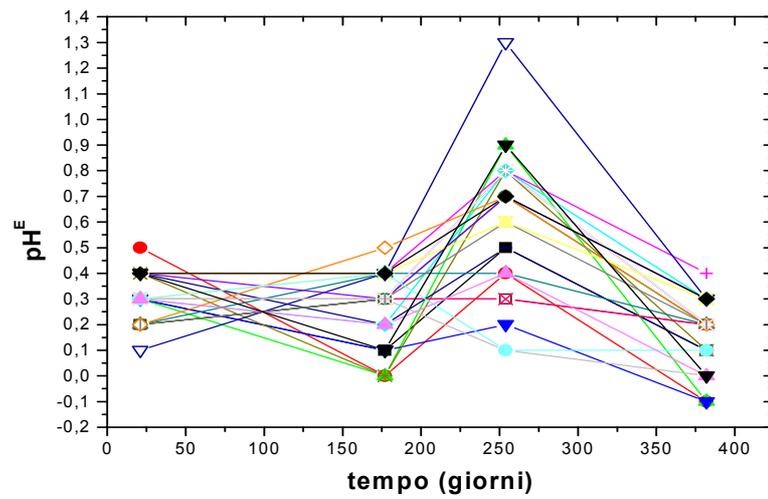


Figura 6.21 Andamento nel tempo dei valori del  $\text{pH}^E$ , dei campioni relativi alla tabella 41

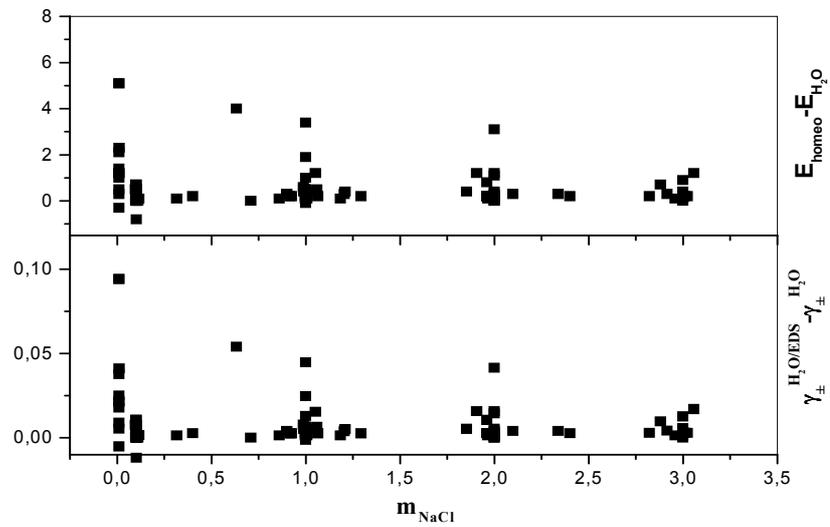
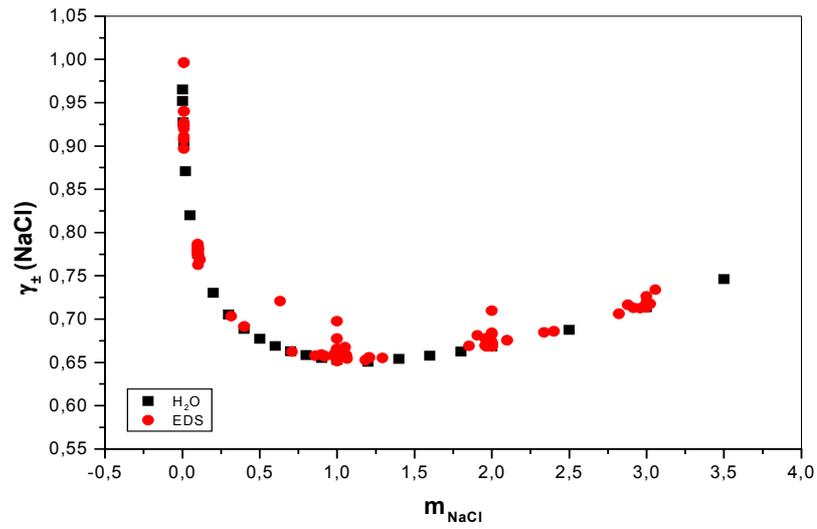
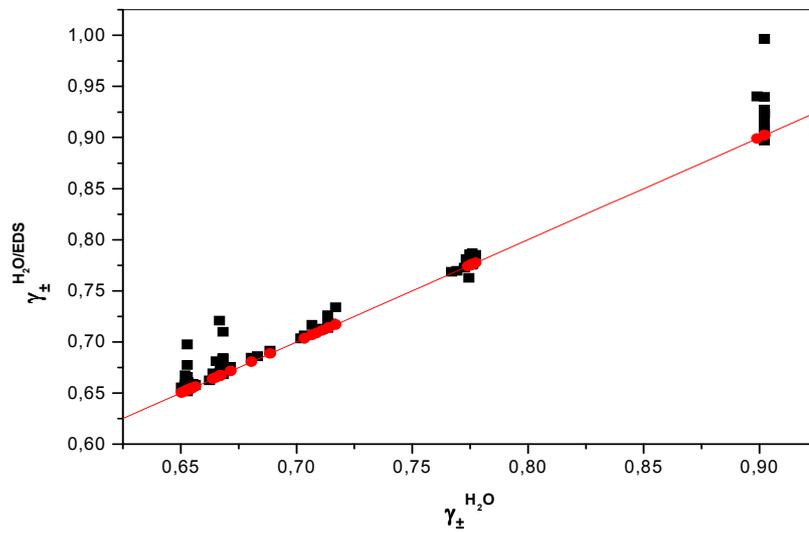


Figura 6.22 Differenze di fem, e di coefficienti d'attività nel solvente misto e nel solvente acqua, in funzione della concentrazione dell'elettrolita.



**Figura 6.23** Valori dei coefficienti di attività medio ionica del cloruro di sodio in funzione della concentrazione dello stesso e paragonato all'andamento previsto dalla teoria di Debye-Huckel.



**Figura 6.24** Confronto tra i coefficienti d'attività ottenuti col solvente acqua e col solvente misto acqua-EDS

# ***Capitolo 7***

## ***Discussione***

### ***7.1 Introduzione***

Sulla base di evidenze sperimentali riportate in letteratura [102-105] si è intrapreso uno studio chimico-fisico sistematico delle EDS. Alcuni lavori sperimentali mostrano che le EDS prese in esame hanno alcune proprietà chimico-fisiche diverse rispetto al solvente usato per realizzare le diluizioni. Si ipotizza in tali lavori che le diversità chimico-fisiche riscontrate per tali sistemi siano imputabili ad una diversa organizzazione sovramolecolare del solvente. Ciò ha indotto ad effettuare misure con lo scopo di individuare differenze nell'organizzazione del solvente stesso.

Le EDS si presentano, per loro stessa natura, come sistemi complessi, influenzati, cioè, da molti parametri quali, ad esempio, il principio attivo utilizzato nella preparazione, il grado di diluizione, ecc. Inoltre la complessità di questi sistemi emerge anche dal fatto che il loro quadro chimico-fisico risente di numerosi parametri. In quest'ottica è stato affrontato lo studio degli effetti che alcune variabili, come il tempo ed il volume, hanno su questi sistemi. In altre parole lo studio di varie proprietà chimico-fisiche è stato condotto in funzione del tempo, ed al variare di altri parametri specifici.

### ***7.2 Termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio***

#### ***7.2.1 Premessa***

Le EDS mostrano una dipendenza dal tempo che, all'inizio di questo lavoro sperimentale, aveva fatto ipotizzare che si trattasse di fenomeni isteretici, destinati a far tornare il sistema alle condizioni iniziali. Alla luce dei risultati sperimentali ottenuti su una larga scala di tempi (3anni) quest'ipotesi è stata abbandonata in favore di una che fosse più adatta alla descrizione dei suddetti risultati. Molti sono, infatti, i comportamenti manifestati dalle EDS che consentono di ipotizzare che si tratti di sistemi lontani dall'equilibrio.

Poiché i risultati sperimentali ottenuti in questo lavoro riconducono all'ipotesi che le EDS siano inquadabili nella termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio appare opportuno, in questa sezione, inserire alcuni paragrafi ad essa dedicati.

### ***7.2.2 Sistemi complessi ed autorganizzanti***

I sistemi complessi possono trovarsi in una situazione dinamica intermedia tra quella completamente prevedibile e quella imprevedibile e caotica e esibire proprietà “emergenti” al confine tra ordine e caos quali, ad esempio, regolarità inattese come l'auto-organizzazione. L'auto-organizzazione è la proprietà manifestata da alcuni sistemi complessi di sviluppare strutture ordinate da situazioni disordinate. In generale la capacità auto-organizzante di un sistema consiste nella produzione spontanea di patterns e di strutture, indipendenti dalle condizioni iniziali.

Nel corso degli anni, sono stati diversi i ricercatori che si sono occupati del concetto di auto-organizzazione [106], tra cui il premio nobel Ilya Prigogine [107] 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 ai quei sistemi fisici e chimici che esibivano tali proprietà [108]. 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*.

### ***7.2.3 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 nuovi stati di non equilibrio 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 [109].

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 [110]. 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.

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.

#### 7.2.4 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*" [109]. Egli sostiene che il riemergere del "*paradosso del tempo*" sia dovuto essenzialmente a due tipi di scoperte. La prima legata alle strutture di non-equilibrio e la seconda 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 avvicendano 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 [111].

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) \quad (5.2)$$

Pertanto nei sistemi lontani dall'equilibrio, le strutture 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 molto lontana 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”*[109].

Esempi, noti in idrodinamica, di produzione di tali strutture sono il passaggio dal moto laminare a quello turbolento, noto come instabilità di Taylor [112] e la formazione delle celle di Bénard [113-117].

### ***7.3 La conducibilità elettrica specifica***

Nel tipo di sistemi da noi studiati, come descritto nel capitolo 5, la conducibilità elettrica dipende dalla capacità degli ioni  $H^+$  e  $OH^-$  di condurre attraverso il meccanismo a salto di Grotthüs [7] e tale mobilità dipende dalla capacità di riorientamento delle molecole d'acqua e, quindi, dall'organizzazione strutturale del solvente.

Per i nostri sistemi sono stati determinati valori maggiori rispetto a quelli attesi in base al contenuto chimico dei campioni esaminati, sono stati quindi calcolati gli eccessi di tale parametro. Ciò induce ad ipotizzare che in queste soluzioni sia variata l'intensità e/o il numero di legami idrogeno. In particolare il quadro chimico fisico lascia pensare ad una maggiore organizzazione sovramolecolare del solvente, che favorirebbe il meccanismo a salto, giustificando gli eccessi di conducibilità riscontrati.

### ***7.3.1 L'evoluzione temporale degli eccessi di conducibilità elettrica***

I valori eccesso di conducibilità elettrica delle EDS analizzate risultano incrementarsi nel tempo. L'analisi di campioni, su scale di tempi estremamente ampie (migliaia di giorni), mal si confà all'ipotesi che tali sistemi siano alla ricerca di un minimo energetico e che quindi tendano, sebbene lentamente, all'equilibrio. Tali andamenti crescenti ed inoltre la presenza di massimi nelle evoluzioni temporali fa sorgere l'ipotesi che si tratti di sistemi lontani dall'equilibrio. In questa ipotesi si può pensare che la causa dell'allontanamento di tali sistemi dall'equilibrio risieda nel processo di preparazione che, probabilmente induce la formazione di strutture dissipative.

### ***7.3.2 Effetto della diluizione con acqua sull'eccesso di conducibilità elettrica***

Nell'ottica di considerare tali campioni come sistemi lontani dall'equilibrio in cui una piccola perturbazione può provocare notevoli variazioni dal punto di vista chimico-fisico, questi campioni sono stati sottoposti ad uno studio sull'effetto della diluizione sulla conducibilità specifica.

Le conducibilità sperimentalmente misurate possono essere considerate come somma di quelle imputabili al sodio e ad un eccesso che permane per tutti i rapporti di diluizione, tali andamenti nell'intervallo esplorato risultano lineari. Sperimentalmente si è notato che tale eccesso influenza esclusivamente la pendenza delle rette di conducibilità in funzione della molalità del sodio.

Consideriamo il semplice processo di diluizione di un campione caratterizzato da una nota composizione chimica del sovente,  $m_{Na^+}^i$ , ed un eccesso di conducibilità iniziale,  $\chi_i^E$ . Ipotizziamo un comportamento additivo di due contributi alla conducibilità elettrica specifica: il contributo "chimico" del bicarbonato di sodio e il contributo "omeopatico", dovuto alla presenza di aggregati di molecole d'acqua, o strutture dissipative che favoriscono il meccanismo a salto di  $H^+$  e  $OH^-$ .

Tutti i dati sperimentali di conducibilità specifica per le soluzioni semplicemente diluite linearizzano in funzione della concentrazione del sodio in soluzione. I valori dei coefficienti angolari di queste rette forniscono importanti informazioni sulla natura delle EDS: le pendenze determinate per le EDS sono dello stesso ordine di grandezza della pendenza della retta di conducibilità specifica in funzione della molalità del sodio ottenuta per  $NaHCO_3$ . Ciò significa che

il contributo delle strutture dissipative alla conducibilità elettrica totale è paragonabile a quello dell'elettrolita all'interno della soluzione.

Qualitativamente maggiori eccessi di conducibilità elettrica iniziale portano a valori maggiori della pendenza delle rette di conducibilità specifica, in funzione della concentrazione di  $\text{Na}^+$ . Solitamente un alto valore di conducibilità eccesso è correlato ad un'elevata età del campione; quindi, possiamo dire che la pendenza della retta,  $b$ , caratterizza il comportamento omeopatico poichè il suo valore cresce con l'età del campione. Probabilmente un campione più "vecchio" è più ricco in strutture dissipative e/o quest'ultime sono strutturate in maniera tale da produrre un maggiore contributo alla conducibilità eccesso attraverso il miglioramento del meccanismo a salto. In altre parole, il parametro  $b$  è un nuovo parametro per caratterizzare le EDS.

La presenza di punti di massimo nelle evoluzioni temporali degli eccessi di conducibilità, riportati in figura 6.3 e 6.6, nei campioni studiati è un fenomeno anomalo molto interessante. Potrebbe darsi che variate condizioni "ambientali" inducano le strutture dissipative a ridurre il loro numero o le loro dimensioni o a cambiare forma.

I risultati sperimentali riguardanti le evoluzioni temporali della conducibilità delle soluzioni semplicemente diluite tende a confermare che questi sistemi siano sistemi lontani dall'equilibrio e che la semplice diluizione sia una perturbazione in grado di innescare differenti evoluzioni. Le soluzioni semplicemente diluite evolvono nel tempo in maniera molto diversa rispetto a soluzioni che non abbiano subito questa perturbazione, come si può vedere dalle figure 6.5 e 6.6.

I risultati ottenuti dalla semplice diluizione delle EDS con acqua bidistillata sottolinea uno sconosciuto e inaspettato aspetto di questi sistemi. Questo comportamento, che potremmo definire "costruttivo" a causa dell'incremento col tempo, non si confà con la termodinamica dei sistemi all'equilibrio ma è meglio correlabile a quella dei sistemi lontani dall'equilibrio. Il comportamento sperimentale mostrato dalle EDS è causato dalla presenza di aggregati di molecole d'acqua disciolte nel solvente. In altre parole siamo in presenza di "soluti fisici" poichè la composizione chimica dell'intero sistema è la stessa del solvente. Per ogni campione il valore di  $b$  può essere considerato come una misura del comportamento conduttimetrico del "soluto fisico". Il soluto fisico potrebbe essere stabile, nell'ipotesi che i sistemi tendano all'equilibrio o ad uno stato stabile attraverso la ricerca di un minimo energetico, oppure potrebbe essere instabile, nell'ipotesi in cui si formino strutture dissipative. Quest'ultimo caso potrebbe spiegare i risultati sperimentali. Una struttura lineare di molecole d'acqua potrebbe spiegare il miglioramento del meccanismo al salto e l'aumento di conducibilità elettrica.

### 7.3.3 Effetto combinato dei parametri tempo e volume

Nel tentativo di investigare i parametri che influenzano il quadro chimico-fisico di questi sistemi si è intrapreso uno studio dell'effetto di alcuni parametri specifici sull'evoluzione temporale della conducibilità elettrica delle EDS. In particolare è stato effettuato uno studio in funzione dei seguenti parametri: volume, inteso come volume di stoccaggio dei campioni, e il tempo, inteso come età del campione.

I risultati sperimentali mostrano la dipendenza della conducibilità e del calore di mescolamento dei campioni dal volume e dal tempo .

Va sottolineato che una differenza di volume significa anche un diverso rapporto superficie-volume. Al diminuire del volume, il rapporto superficie-volume aumenta, e così a volumi minori corrispondono maggiori rapporti superficie-volume. Su queste basi sono stati iniziati studi su campioni i cui rapporti superficie-volume sono noti e mantenuti costanti. La conduttimetria è stata la tecnica principalmente utilizzata in questo studio poiché essa non è distruttiva al contrario della calorimetria; in virtù della correlazione lineare tra conducibilità e calore di mescolamento, i risultati ottenuti saranno tuttavia estendibili a quest'ultimo parametro.

Dalle figure 6.10 e 6.11, in cui sono riportate le conducibilità eccesso in funzione dell'età del campione, è evidente come la conducibilità elettrica dipenda dal volume a parità d'età del campione. La conducibilità misurata aumenta col diminuire del volume del campione e la correlazione è di tipo esponenziale (figura 6.12) [27]. Ciò induce a pensare che il volume dei campioni è il parametro più importante nell'influenzare l'evoluzione temporale dei campioni stessi.

L'abbondanza di dati sperimentali riportati è in accordo col comportamento peculiare appena descritto e produce una rilevanza statistica che si scontra con la descrizione termodinamica dei sistemi prossimi all'equilibrio, mostrando una dipendenza di un parametro intensivo quale  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) da un parametro estensivo quale il volume. Poiché i sistemi studiati non possono essere descritti con la termodinamica dei sistemi all'equilibrio, sembra naturale basare l'interpretazione dei loro comportamenti sulla termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio e sui processi dissipativi [28].

Una prima ipotesi per tentare di razionalizzare il risultato sperimentale ottenuto è che la violenta agitazione, prevista dal metodo di preparazioni delle EDS, porti queste soluzioni in uno stato lontano dall'equilibrio, e che queste si mantengano lontano dall'equilibrio o si allontanino ulteriormente dissipando energia nella forma e nella quantità necessaria a mantenerle lontane dall'equilibrio. In un'immagine estremamente semplificata, l'energia radiante (probabilmente a

frequenze estremamente basse) è la fonte d'energia dissipata. Si ipotizza inoltre che, per un dato flusso d'energia dissipata ( $W\text{ cm}^{-2}$ ), lo stesso numero di strutture dissipative sarebbe presente in volumi differenti. Quindi, a parità d'età del campione, volumi minori esibirebbero una maggior concentrazione di strutture dissipative. Quest'ipotesi risolverebbe l'apparente contraddizione della dipendenza di un parametro intensivo quale  $\chi_E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) dal volume e ricondurrebbe le EDS in un paradigma noto. I parametri chimico-fisici in grado di evidenziare queste strutture dissipative,  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) e  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ), sono infatti loro stessi influenzati dalla concentrazione, dalla forma e dalla grandezza delle strutture dissipative [28].

L'ipotesi del coinvolgimento di campi elettromagnetici a basse frequenze è riconducibile ad uno studio da noi effettuato su un periodo di 18 mesi, teso a valutare l'influenza dei campi elettromagnetici dell'ambiente sui nostri campioni. Lo studio è consistito nel paragonare l'evoluzione temporale di  $\chi^E$  per una serie di campioni gemelli, di cui un campione della coppia veniva conservato in un normale armadio di laboratorio e l'altro in un contenitore di Mumetal. Il contenitore di Mumetal di circa  $0.5\text{ m}^3$  di volume è un ottimo schermo per le radiazioni ad alta frequenza e per il campo magnetico terrestre. Solo radiazioni a bassa frequenza sono in grado di penetrare nel contenitore. L'evoluzioni temporali della conducibilità dei campioni gemelli sono risultati molto simili. E' quindi ragionevole supporre che le strutture dissipative sfruttino radiazioni a bassa frequenza per mantenersi in uno stato lontano dall'equilibrio.

Il comportamento inaspettato, che mostra la presenza di massimi nell'andamento della conducibilità eccesso, esclude la presenza di impurezze chimiche sconosciute rilasciate dai contenitori di vetro poiché in tal caso la loro presenza dovrebbe essere permanente. La riduzione dei parametri chimico-fisici dopo il massimo potrebbe essere imputabile ad un assestamento delle condizioni ambientali, poiché, al volume studiato, la dissipazione d'energia necessaria a mantenere il sistema lontano dall'equilibrio potrebbe non essere condotta in maniera efficiente. Comunque questi sistemi sono multivariabili ed è molto difficile determinare quali dei parametri implicati agisca come principale "driving force". Per esempio se l'alta concentrazione di strutture dissipative fosse la causa della cessazione di dissipazione d'energia, allora i campioni conservati in volumi piccoli dovrebbero raggiungere il massimo in un tempo minore. D'altro canto ogni volume potrebbe avere una propria evoluzione temporale e i due effetti, tempo e volume, potrebbero compensarsi.

Possiamo concludere che:

- 1) I parametri eccesso sono certamente dovuti alla variazione della struttura sovramolecolare del solvente acqua.
- 2) L'evoluzione temporale dei parametri non è attribuibile alla ricerca da parte dei sistemi di un minimo energetico.

- 3) L'interpretazione più plausibile dei dati sperimentali ottenuti è connessa alla presenza di strutture dissipative.

Il processo di succussione potrebbe essere l'innescò della formazione di strutture dissipative e la comparsa di questo nuovo comportamento. L'evoluzione temporale potrebbe essere connessa con la variazione del numero, o della forma, o delle dimensioni delle strutture dissipative durante la permanenza dei sistemi in uno stato lontano dall'equilibrio.

#### ***7.4 Misure calorimetriche***

Le misure calorimetriche e conduttimetriche suggeriscono che le EDS siano descrivibili come sistemi complessi in condizioni lontane dall'equilibrio. Ciò è dovuto al gran numero di variabili che influenzano tali sistemi e la loro capacità di evolvere verso stati in cui la struttura sovramolecolare è più organizzata, quando sollecitati da piccole perturbazioni.

Sebbene molti siano i fattori che influenzano questi sistemi on tutti partecipano con la stessa rilevanza a determinare il comportamento chimico-fisico finale. Il tempo, inteso come età dei campioni, è sicuramente il parametro che maggiormente influenza il quadro chimico-fisico. Infatti i valori eccesso di conducibilità elettrica e di calore di mescolamento di tali sistemi aumentano col tempo; gli eccessi di conducibilità elettrica sono correlati con gli eccessi di calore di mescolamento delle EDS con soluzioni di NaOH 0.01m. tale correlazione è lineare con una pendenza che aumenta all'aumentare dell'età dei campioni. Tali risultati sono un importante supporto nella comprensione della natura dei fenomeni osservati, mostrando che il processo di preparazione, che prevede l'iterazione di successive diluizioni e successioni, può alterare in maniera permanente le proprietà chimico-fisiche del solvente acquoso, in una misura che dipende dall'età del campione. Il processo di preparazione infatti potrebbe essere responsabile della formazione di aggregati molecolari, caratterizzati da un aumento nel numero o nell'intensità dei legami idrogeno. L'aumento di pH nel mescolamento con soluzioni di NaOH indurrebbe una riduzione o una distruzione degli aggregati di molecole d'acqua. Questa riduzione o distruzione sarebbe in parte responsabile del calore eccesso misurato. Un ulteriore contributo potrebbe provenire da interazioni favorevoli di un certo numero di aggregati molecolari con  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Sebbene sia inoltre chiaro che questo sistemi sono troppo complessi per considerare ogni contributo in maniera individuale.

Le EDS mostrano un eccesso di calore di mescolamento sia con acidi che con basi, è quindi possibile estendere questo studio sistemati anche alle interazioni con soluzioni di acido cloridrico a diverse concentrazioni. Tali interazioni originano differenze e similitudini rispetto a quanto

determinato nel mescolamento con NaOH. Anche gli eccessi di calori di mescolamento determinati con soluzioni di HCl sono correlati agli eccessi di conducibilità elettrica, sebbene siano minori rispetto a quelli determinati con l'utilizzo di soluzioni di NaOH. Infatti, riportando i dati di calore eccesso determinati con NaOH in funzione di quelli determinati con HCl si ottiene una pendenza molto maggiore di 1.

Le interazioni con NaOH producono un tipico plateau nelle curve di eccessi di calore di mescolamento, mentre i calori eccesso ottenuti con HCl sono piccoli e costanti in quasi tutto il range di concentrazioni esplorate.

Per spiegare gli eccessi di calore possiamo invocare la destrutturazione delle sfere di idratazione di soluti idrofilici. Supponiamo che la sfera d'idratazione di aggregati di molecole d'acqua è meno ordinata di quella del solvente, mentre gli aggregati sono più ordinati. Nel processo di mescolamento con NaOH, gli aggregati e, ovviamente le loro sfere d'idratazione, vengono demoliti dall'aumento di pH, producendo due contributi opposti. Il risultato globale è un effetto esotermico.

Per le miscele con acido cloridrico gli eccessi di calore sono sempre esotermici, ma piccoli o prossimi a zero. L'ipotesi con cui ciò può essere spiegato è che, nel mescolamento con HCl, i due contributi provenienti dalla distruzione degli aggregati e delle loro destrutturate sfere d'idratazione, si compensino in maniera più efficiente. Quindi, l'acido cloridrico potrebbe essere un probe maggiormente capace di distruggere gli aggregati molecolari poiché, anche a basse concentrazioni, le variazioni di pH sarebbero sufficienti ad innescare tale distruzione. Questa interpretazione è confermata dal fatto che i trattamenti calorimetrici con HCl raggiungono un plateau per concentrazioni molto minori rispetto a quelle necessarie con NaOH. D'altro canto gli ioni  $H^+$  e  $Cl^-$  potrebbero essere meno capaci d'interagire con gli aggregati, ciò produrrebbe un evento complessivo meno esotermico.

Molto interessante è anche l'andamento dei calori eccesso di mescolamento con NaOH e HCl in funzione del pH, riportati in figura 6.17. Il grafico è molto simile a quello relativo al processo di denaturazione delle proteine indotto da pH. Ciò induce ad ipotizzare una transizione disordine-ordine indotta dall'aggiunta di acidi o basi.

I risultati ottenuti consentono di trattare le EDS come sistemi complessi che, sotto l'azione di perturbazioni di varia natura, sono capaci di assumere un'organizzazione strutturale caratterizzata da variazioni di ordine locali. In seguito allo studio delle interazioni con soluzioni di probe si avalla maggiormente l'ipotesi di aggregati molecolari circondati da sfere d'idratazione destrutturate. Acidi e basi differirebbero nella loro capacità di interazione con tali strutture, producendo differenti curve calorimetriche.

### ***7.5 Correlazioni tra gli eccessi di conducibilità elettrica e di calore di mescolamento***

Le proprietà termodinamiche dell'EDS sono complesse a causa dei molteplici fattori che le influenzano. Alla luce degli studi precedentemente condotti si può asserire che ogni campione di una preparazione è influenzato da molti differenti fattori che sono collegati alla tecnica di preparazione e alle condizioni di conservazione.

E' stato studiato il comportamento chimico-fisico delle EDS in funzione del tempo. Ogni parametro che caratterizza le EDS influenza il comportamento in modo diverso. Qualitativamente la dinamizzazione è il fattore che innesca l'attivazione del campione. Per le soluzioni preparate con il solo ciclo di diluizioni, ma senza succussione, i parametri non differiscono da quelli attribuibili al contenuto chimico. La dinamizzazione appare quindi fondamentale per provocare il particolare comportamento delle EDS osservato.[18] non è stato fino ad ora possibile determinare una correlazione che leghi la natura del principio attivo utilizzato al grado di diluizione. Va inoltre sottolineato che il processo iterativo di dinamizzazione e diluizione provoca i medesimi effetti anche in assenza di un soluto iniziale.

D'altro canto, dal punto di vista quantitativo, l'età dei campioni è uno dei parametri principali. I valori di conducibilità e di calore di mescolamento raddoppiano, o addirittura triplicano in pochi casi, dopo circa due anni, come si può osservare dalle tab. 2 e 3.

Come già detto nella sezione dei risultati, mescolando le EDS con una soluzione di 0.01 mol Kg<sup>-1</sup> di NaOH le misure rivelano un eccesso di calore di mescolamento. Ogni eccesso di calore di mescolamento misurato risulta essere esotermico. Ricordando che il diverso comportamento delle EDS non può essere attribuito a contributi chimici, la nostra ipotesi è che l'eccesso di calore di mescolamento sia connesso ad una crescita nel numero e/o nell'energia dei legami idrogeno nei sistemi studiati. Abbiamo ipotizzato che le EDS contengano un gran numero di aggregati di molecole d'acqua molto maggiore rispetto a quello dell'acqua non trattata. Nel processo di diluizione con una soluzione di NaOH l'aumento del numero di molecole d'idratazione è responsabile dell'effetto esotermico. Nel mescolamento con le EDS gli ioni Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> sarebbero idratati in maniera più efficiente che nell'acqua normale, a causa di aggregati di molecole d'acqua trovati nel solvente, con un conseguente aumento del calore esotermico di mescolamento.

Il quadro delle EDS è stato reso ulteriormente più completo dalle misure di conducibilità elettrica.

Le misure di conducibilità elettrica, condotte sui campioni di EDS a 25°C, mettono in evidenza una conducibilità specifica sistematicamente più alta per i campioni rispetto a quella imputabile alla presenza di elettroliti, la cui concentrazione è stata determinata attraverso misure di

assorbimento atomico. Il valore di  $\chi^E$  è sostanzialmente positivo ed aumenta con l'età dei campioni.[19-20]

E' ben noto che i protoni possono muoversi in soluzione attraverso il meccanismo a salto, portando a valori insolitamente alti dell'equivalente della conducibilità a diluizione infinita,  $\lambda^0$ , per  $H_3O^+$  e  $OH^-$ . La migrazione degli ioni è fortemente associata con i cluster di molecole d'acqua attraverso legami idrogeno. Quindi una maggiore strutturazione del solvente potrebbe favorire il suddetto meccanismo e portare a maggiori valori di conducibilità per le EDS.

Per le soluzioni in esame sono stati determinati i valori eccesso di calore di mescolamento e di conducibilità elettrica. E' stato già mostrato che esiste una correlazione lineare tra la conducibilità elettrica e il calore di mescolamento.[19] E' possibile mostrare che una correlazione di tipo lineare esiste anche per gli eccessi di conducibilità e di calore di mescolamento. Questa correlazione indica fortemente che sia unica la causa responsabile di questi comportamenti. Va ricordato che i valori eccesso dei suddetti parametri sono stati corretti tenendo conto delle concentrazioni di bicarbonato di sodio e di acido silicico e che possono essere giustificati solo con l'incremento di legami idrogeno. L'eccesso di calore di mescolamento e l'eccesso di conducibilità aumentano in maniera diversa con l'aumentare dell'età del campione, come si può vedere dai dati riportati in tab. 2 e 3. In alcuni casi la conducibilità e l'eccesso di calore raggiungono un plateau nel tempo, mentre in altri casi continuano ad aumentare.

Il diverso comportamento di questi due parametri è mostrato nel grafico 6.14 in cui gli eccessi di conducibilità sono riportati in funzione dell'eccesso di calore di mescolamento, per due set distinti di dati. Nel primo set i campioni hanno un'età compresa tra 20 e 400 giorni, mentre nel secondo set hanno un'età compresa tra 500 e 800 giorni. E' possibile individuare un andamento lineare per entrambi i set ma con pendenze diverse. Le EDS recentemente preparate hanno una pendenza minore di quelle preparate da più tempo. Questo fenomeno può derivare da una variazione nella forma degli aggregati molecolari che caratterizzano le differenti strutture sovramolecolari dell'acqua alle diverse età.

Un gran numero di modelli sono stati sviluppati per la struttura dell'acqua, basandosi sulla premessa che se il modello riusciva ad interpretare alcune proprietà allora era anche in grado di determinare la struttura dell'acqua. Il comportamento mostrato dalle EDS potrebbe quindi consentire d'ipotizzare che le proprietà osservate siano dovute ad un aumento nel numero o nella grandezza degli aggregati molecolari, o ad entrambi.

I dati presentati consentono d'ipotizzare che il trattamento che prevede l'iterazione di diluizione e successione modifica in maniera permanente le caratteristiche strutturali dell'acqua. L'interessante fenomeno di variazione di alcuni parametri chimico-fisici nel tempo induce ad

imputare al processo di dinamizzazione un effetto d'induzione nella produzione di aggregati molecolari.

## ***7.6 Misure potenziometriche***

Sperimentalmente si è osservato che, come per le misure di conducibilità elettrica, così pure per il pH, tali soluzioni mostrano un eccesso, come si può osservare nel grafico 6.20. la determinazione di valori di pH sistematicamente maggiori per questi sistemi suggerirebbe una variazione dell'attività del solvente. Per verificare l'ipotesi della variazione d'attività in tali soluzioni sono state effettuate misure di forza elettromotrice a differenti concentrazioni di NaCl in soluzione.

### ***7.6.1 Misure di pH***

I valori del  $pH^E$  calcolati sono riportati in funzione del tempo nella figura 6.21. Nello specifico, il grafico di figura mostra la tendenza del parametro eccesso ad assumere, nel tempo, un andamento analogo a quello osservato per gli eccessi di conducibilità specifica, caratterizzato dalla presenza di massimi che induce ad ipotizzare che tali sistemi siano in condizioni di non equilibrio. Anche in questo caso il ruolo del tempo, inteso come età dei campioni, gioca un ruolo fondamentale nell'interpretazione del fenomeno. I risultati sperimentalmente determinati inducono a pensare che la variata organizzazione sovramolecolare, causata dalla presenza di aggregati di molecole d'acqua, induca ad una variazione dell'attività dello ione  $H^+$  all'interno del solvente e, conseguentemente, induce ad ipotizzare che sia variata l'attività del solvente stesso.

### ***7.6.2 Misure di forza elettromotrice***

La differenze in f.e.m. nei due solventi, determinate sperimentalmente, a parità di concentrazione, implica necessariamente che l'attività del cloruro di sodio nei due differenti solventi sia diversa. Il segno della differenza in f.e.m. conduce ad un valore dell'attività di NaCl più

alta nel solvente misto rispetto all'acqua e che quindi, ovviamente, l'attività dell'acqua nel solvente misto sia necessariamente minore dall'attività nel solvente puro.

La potenziometria pone in evidenza, con l'elevata significatività statistica dei risultati ottenuti, che la presenza di EDS aggiunto alla soluzione acquosa alteri profondamente la natura sovramolecolare dell'acqua. Una possibile razionalizzazione dei dati ottenuti potrebbe risiedere nell'idea che nelle EDS si siano formati aggregati molecolari di molecole di acqua che ne mutano la struttura sovramolecolare.

L'ammontare dei parametri determinati nei due solventi risulta ben al di fuori dell'errore sperimentale, sottolineando che la metodologia usata risulta idonea a mettere in evidenza la straordinaria nuova fenomenologia, probabilmente legata alla formazione di aggregati molecolari di molecole di acqua via ponte ad idrogeno o strutture dissipative.

Poiché il coefficiente di attività tiene conto delle interazioni soluto-soluto, un aumento del valore di tale coefficiente può essere spiegato in base ad una diminuzione delle interazioni soluto-soluto. Questo comportamento potrebbe essere attribuito ad un aumento della costante dielettrica del solvente, imputabile alla presenza delle strutture dissipative che, producendo dei dipoli, aumentano il valore della costante dielettrica. I valori del coefficiente di attività per il cloruro di sodio in solvente misto, acqua/EDS, sono compatibili con aumento della costante dielettrica del 5-10%. (questo valore è stato calcolato attribuendo ad A (della Debye-Huckel) un valore di 0.47 (al posto di 0.51 per l'acqua) che porta ad un valore della costante dielettrica di 85 (al posto di 80 per l'acqua)).

La metodologia chimico-fisica adoperata in questo lavoro implica una notevole semplificazione sperimentale nello studio delle proprietà chimico-fisiche delle EDS acquose e fuga ogni dubbio di "falsificazioni" del risultato sperimentale legato alla presenza di impurezze. Infatti nei precedenti lavori pubblicati, riguardanti misure sperimentali di calori di mescolamento con idrossido di sodio 0.01 M e di conducibilità specifica, è stata necessaria molta attenzione, dal punto di vista degli inquinanti derivanti dai contenitori di vetro, per tenere in conto il contributo "chimico" ai parametri determinati. Per le misure di calore di mescolamento con idrossido di sodio 0.01M, infatti, gli ossidi alcalini di sodio e potassio contribuiscono in maniera rilevante al parametro in misura perché si trovano sotto forma di carbonati acidi che vengono neutralizzati dalla base forte, contribuendo ad innalzare il valore del calore di mescolamento via calore di neutralizzazione. Analogamente nella misura della conducibilità specifica essi contribuiscono in maniera rilevante. Fra gli ossidi degli altri elementi presenti nel vetro la silice è l'unica che potrebbe dar luogo ad interferenze per la neutralizzazione con idrossido di sodio. Gli altri ossidi presenti ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ed

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sono sufficientemente poco solubili per dare significative interferenze al calore di mescolamento e alla conducibilità. Poiché le determinazioni di  $\gamma_{\pm}$  nei due solventi acqua e mix EDS/H<sub>2</sub>O, vengono eseguite a valori di concentrazione di Na<sup>+</sup> piuttosto alte (0.01-3.5 m) rispetto alla concentrazione dei carbonati acidi (<<0.001M) il loro contributo alla fem porta a variazioni che rientrano nell'errore sperimentale di  $\pm 0.1$  mV per  $m < 2$  e  $\pm 0.2$  mV per  $2 < m < 4$ . Inoltre gli altri ossidi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenti in piccole concentrazioni non vengono rilevati dall'apparato di misura. Una ulteriore considerazione riguarda il fatto che le due metodologie adoperate nei precedenti lavori, calorimetria e conducibilità elettrica portano ad una maggiore rilevanza statistica dei dati in EDS rispetto a quelli in acqua (>90%). Una prima causa può essere individuata nel fatto che queste misure vengono effettuate con l'EDS pure e non in solvente misto. L'utilizzo di EDS e non del mix EDS/H<sub>2</sub>O nello studio delle variazioni di fem della cella (1), peraltro indagate sufficientemente da poter affermare che si riscontrano differenze significative e nello stesso senso dei dati qui riportati, richiede una quantità notevolmente più grande di campione da sacrificare senza dare informazioni sostanzialmente diverse. Una seconda causa potrebbe risiedere nel fatto che le misure di fem di celle galvaniche, ovviamente legate alla misura di  $\Delta G$ , potrebbe portare a fenomeni di compensazione entropia-entalpia, molto noti e frequenti nelle soluzioni acquose. Questa potrebbe essere una delle cause della ridotta significatività statistica di questo tipo di risultati rispetto a quelli dei singoli dati di calore di mescolamento e di conducibilità elettrica. Un risultato di notevole importanza che si evince da questo lavoro è quello di rilevare la straordinaria stabilità di questi sistemi nonostante l'elevata forza ionica. E' certamente inatteso il fatto che questi sistemi possano esistere tranquillamente ad elevate concentrazioni saline. La somministrazione di EDS a sistemi biologici di varia natura e grado di evoluzione non troverebbe controindicazioni per quanto riguarda il loro comportamento chimico-fisico all'incontro con fluidi di composizione chimica complessa e di elevate concentrazioni. Solo soluzioni alcaline o acide manifestano una capacità di distruzione della struttura sovramolecolare dell'acqua, probabilmente legata alla capacità che tali soluzioni hanno di rompere i legami ad idrogeno che tengono insieme probabilmente gli aggregati molecolari di molecole di acqua. A questo punto è necessario fare alcune considerazioni sulla natura degli aggregati molecolari ipotizzati e sul meccanismo della loro formazione.

Gli aggregati potrebbero formarsi perché il sistema, via il non usuale protocollo di preparazione, vengono spinti alla ricerca di un minimo energetico e quindi al raggiungimento di una condizione di equilibrio. Questa semplice ipotesi presenta delle incongruenze. Se l'acqua non fosse in condizioni di equilibrio all'atto della procedura di preparazione delle EDS bisognerebbe ipotizzare che il processo di succussione abbia aperto una possibilità di perseguire il

raggiungimento del minimo energetico. Sia l'evoluzione temporale della conducibilità che del calore di mescolamento, in crescita nel corso di oltre un anno, dati i tempi piuttosto inusuali per il raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio si accorderebbero con questa ipotesi e soprattutto non è coerente con il fatto che i lunghi tempi di esistenza della stessa non siano stati sufficienti per il raggiungimento di una condizione di vantaggio energetico. Ancor meno razionale sarebbe il voler considerare la succussione come l'innesco di questo percorso verso lo stato di equilibrio. Una possibile alternativa è l'utilizzazione della termodinamica dei processi irreversibili con formazione di strutture dissipative. Si può infatti, ipotizzare che la succussione sia l'innesco per la formazione di una macro oscillazione che permetta l'insorgere dal caos molecolare del liquido la formazione di una struttura ordinata che sia lontano dalle condizioni di equilibrio e che si mantenga o se ne allontani dissipando energia disponibile nell'ambiente esterno. Questa nuova situazione non sarebbe incompatibile col fatto che l'acqua non sia normalmente ricca di aggregati molecolari, con il suo crescere lentamente e con la caratteristica singolare di queste EDS che hanno una evoluzione temporale che dipende dal volume in cui l'EDS viene conservata e dove quindi svolga il suo processo di ageing. . L'ipotesi di un minimo energetico dovrebbe portare nel corso dei lunghi tempi di esistenza dell'acqua, tempi geologici, al raggiungimento di questo minimo e permanere in esso, L'ipotesi di un sistema lontano dall'equilibrio, con formazione di strutture dissipative non porta necessariamente a sistemi stabili nel tempo ma, al contrario, a sistemi la cui esistenza è legata alla possibilità di dissipare energia dall'ambiente e di conseguenza intrinsecamente instabili. Dati recenti della evoluzione temporale della conducibilità elettrica, fino a circa 500 giorni di età, tendono a confermare la seconda ipotesi in quanto mostrano un andamento con l'ottenimento di un massimo e successivamente, per un numero rilevante di sistemi, il ritorno al valore iniziale della conducibilità eccesso. Sono in corso studi dell'evoluzione temporale della conducibilità elettrica per tempi molto più lunghi per verificare se si abbiano fenomeni oscillanti con il susseguirsi di più massimi e minimi. Dati preliminari tendono a supportare la fenomenologia oscillante.

Possiamo concludere che:

- Gli eccessi di conducibilità e di altri parametri chimico-fisici potrebbero essere connessi alla variazione sovramolecolare del solvente acqua, caratterizzata dalla presenza di aggregati di molecole d'acqua attraverso la variazione del numero e/o nell'intensità dei legami idrogeno
- L'evoluzione temporale dei parametri chimico-fisici osservati ed in particolare l'incrementarsi degli eccessi su scale di tempi estremamente ampi mal si confà

all'idea che tali sistemi tendano ad uno stato d'equilibrio o siano alla ricerca di un minimo energetico

- La presenza di massimi nell'evoluzione temporale dei parametri chimico-fisici investigati induce ad ipotizzare che tali sistemi siano riconducibili alla termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio
- Il fatto che i parametri eccesso decrescano in tempi successivi al verificarsi dei punti di massimo fa escludere che, nel valutare il contenuto chimico delle EDS si siano trascurate eventuali impurezze non note.
- L'ipotesi che le EDS siano sistemi lontani dall'equilibrio è fortemente supportata da tutte le misure sperimentali condotte con le varie tecniche ed induce a ritenere che la causa dell'allontanamento di tali sistemi dalle condizioni d'equilibrio risieda nel processo di preparazione che è peculiare e caratteristico dei sistemi studiati.
- La presenza di strutture dissipative, formatesi grazie al processo di preparazione, potrebbe spiegare l'anomala evoluzione temporale delle EDS

## *Bibiligrafia*

- 1) S. Hahnemann, Organon, VI edizione, RED, 1985
- 2) S. Hahnemann, Materia medica pura, 1830
- 3) N.C.Sukul, A.Sukul "High Dilution Effects: Physical and Biochemical Basis" Kluwer Accademy,2004
- 4) TM. Cook "Homeopathic medicine today, a modern course of study" Keats publishing Co, USA pp227, 1988
- 5) 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;
- 6) Ferley J.P., Zmirou D, D'adhemer D, Balducci P. " A controlled evaluation of homeopathic preparation in the treatment of influenza-like symptoms".
- 7) 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;
- 8) 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;
- 9) 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;
- 10) 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;
- 11) 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;

- 12) 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;
- 13) 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;
- 14) 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;
- 15) 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
- 16) 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
- 17) J.Kleijnen, P.Knipschild, G.ter Riet "Clinical Trials of Homeopathy", 1991, 302: 316-323
- 18) Jacobs, J, Smith, N "Charges, utilization, and practice patterns from a pilot insurance program covering alternative medical services" *American Public Health Association Conference*, New York City, 1996
- 19) Swayne, J., W. Feldhaus "The cost and effectiveness of homeopathy" *British Homeopathic Journal*, 1992; 81,3: 148-150
- 20) Gerhard, I.G.Reimers, C.Keller, and M. Schmuck "Weibliche fertilitasstorungen. Vergleich homopathischer einzelmittel-mit konventioneller hormontherapie" *Theurapeutikon*, 1991; 7:309-315
- 21) "Cost-effectiveness of homeopathic treatment in a dental practice" *British Homeopathic Journal*. 1993; 82, 1: 22-28
- 22) Wurmser, L. and Ney, J "Mobilisation de l'arsenic fixe chez le cobaye, sous l'action de doses infinitesimales d'arsenate de sodium" *Therapie*, 1955 ; 10 : 625-638
- 23) Bildet, J Guere, J.M., Saurel, J., Aubin, M. Demerque, D. and Quilichini, R. "Etude de l'action de differentes dilutions de Phosphorus sur l'hepatite toxique du rat" *Ann. Homéop. Fr.*, 1975; 4: 425-432
- 24) Poitevin, B. "Est-il possible d'évaluer l'homeopathie" *Homeopathie Franc.*, 1988; 76 : 93-100
- 25) 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

- 26) 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
- 27) Bastide, P., Aubin, B and Baronney, S "Etude pharmacologique d'une preparation d'Apis mel. (7 CH) vis-à-vis de l'érytheme aux rayons U.V. chez le cobayes albinos", 1975 *Ann. Homeopth. Fr* 3 :289-294
- 28) 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
- 29) 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
- 30) 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
- 31) 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
- 32) 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
- 33) J, Zervouacki, " Action de dilutions infinitésimales d'arséniate de sodium sur la respiration de coleoptiles de blé." 1962, *Ann Hom Fr* 5 :738-742
- 34) Auquier JP, Moens P, Martin Pl, " Recherche de l'action de dilutions homéopathiques sur les végétaux .II" 1982, *Pharmacie Belgique* 37 :117-134
- 35) Bornoroni C. , "Synergism of action between indoleacetic acid ( IAA ) and diluted solutions of CaCO<sub>3</sub> on the growth of oat coleoptiles ." 1992, *Berlin J Res Hom* 1 :275.
- 36) L.Betti, M. Brizzi, D.Nani, M. Peruzzi *British Hom. Journal* , 89 (2000) 1985;
- 37) Boiron, J., Abecassis, J., Cotte, J. and Bernard, A.M "L'étude de l'action de dilutions hahnemanniennes de chlorure mercurique sur l'index mitotique de cultures de cellules animales » *Ann.Homeop. Fr.* 1991; 23 :43-49
- 38) 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

- 39) L. Betti, M. Brizzi, D. Nani, M. Peruzzi « Effect of high dilutions of Arsenicum album on wheat seedlings from seed poisoned with the same substance », *British Hom. Journal*, 86 (1997) 86
- 40) Poitevin, B., Aubin, M. and Benveniste, J. (1985) « Effect d'Apis Mellifica sur la dégranulation des basophiles humains in vitro ». *Homéopathie Franc.* 73: 193-198.
- 41) Poitevin, B., Aubin, M. and Benveniste, J. (1986) « Approche d'une analyse quantitative de l'effet d'Apis mellifica sur la dégranulation des basophiles humains in vitro ». *Innov. Tech. Biol. Med.* 7: 64-68
- 42) 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 ;. Poitevin, B. (1988b) « Est-il possible d'évaluer l'homéopathie ». *Homéopathie Franc.* 76: 93-100.
- 43) Poitevin, B. (1990) "Scientific bases of homeopathy". In: *Homeopathy in Focus*. VGM Verlag für Ganzheitmedizin, Essen: 42-69.
- 44) Weingartner, O. (1990) NMR-Features that relate to homeopathic sulphur-potencies. *Berl. J. Res. Hom.* 1: 61-68.
- 45) Weingartner, O. (1992) *Homöopathische Potenzen*. Springer Verlag, Berlin.;
- 46) Smith, R. and Boericke, G.W. (1966) Modern instrumentation for the evaluation of homeopathic drug structure. *J. Am. Inst. Hom.* 59: 263-280.
- 47) 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.
- 48) Young, T.M. (1975) NMR studies of succussed solutions: a preliminary report. *J. Am. Inst. Hom.* 68: 8-16.
- 49) Sachs, A.D. (1983) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of homeopathic remedies. *J. Holistic Med.* 5: 172-177.
- 50) 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
- 51) 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
- 52) Demangeat, J-L, Gries, P., Poitevin, B., Drosesbeke, 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
- 53) 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.
- 54) C. Pumo, A. Zuccarelli, *Atti del Congresso Internazionale di Omeopatia*, Amsterdam 1998
- 55) 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
- 56) 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.
- 57) Luu, D., Vihn, C. and Boiron, J. (1975) Étude de dilutions homéopathiques par effet Raman-Laser. *Ann. Homéop. Fr.* 17: 125-144.
- 58) Luu, C. (1976) Étude des dilutions homeopathiques par spectroscopie Raman-Laser. Ed. Boiron, Paris, France
- 59) S.Y.Lo, A.Lo, L. W..Chong, L.Tianzhang, L.H.Hua, X. Geng, *Modern Physics Letters B*, 19 (1996)921
- 60) Louis Rey, “Thermoluminescence of ultra-high dilutions of lithium chloride and sodium chloride” *Physica* 2003; 323: 67-74
- 61) L. Rey, Thermoluminescence of deuterated amorphous and crystalline ices, *Radiation Phys. Chem.* 72 (2005) 587-594
- 62) Popp, F.A. (1990) Some elements of homoeopathy. *Br. Hom. J.* 79: 161-166.; Smith, C.W. (1990) Homeopathy, structure and coherence. In: *Homeopathy in Focus*. VGM Verlag fur Ganzheitsmedizin, Essen: 96-104
- 63) 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.
- 64) 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.
- 65) Shepperd, J. (1994) Chaos theory: Implications for homeopathy. *J. Am. Inst. Homeopathy* 87: 22-29
- 66) Matsumoto, J. (1995) Molecular mechanism of biological responses to homoeopathic medicines. *Med. Hypoth.* 45: 292-296
- 67) 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

- 68) Anagnostatos, G.S., Vithoukas, G., Garzonis, P. and Tavouxioglou, C. (1991) A working hypothesis for homeopathic microdiluted remedies. *Berl. J. Res. Hom.* 1 (3): 141-147
- 69) Vithoukas et al “ A theoretical model for the study of the behaviour of small clusters in water” (2003) *International Academy of Classical Homeopathy*
- 70) S. Samal and K. E. Geckeler, Unexpected solute aggregation in water on dilution, *Chem. Commun.* 21 (2001) 2224-2225
- 71) Shinbrot, T., Grebogi C., Ott, E. and Yorke, J.A. (1993) Using small perturbations to control chaos. *Nature* 363: 411-417
- 72) Bellavite, P. and Signorini, A. (1995a) *Homeopathy: a frontier in medical science. Controlled studies and theoretical foundations.* North Atlantic Books, Berkeley, CA.
- 73) F. Martin and H. Zipse, Charge distribution in the water molecule - A comparison of methods, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 97-105
- 74) S. J. Suresh and V. M. Naik, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9727-9732
- 75) Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini and C. A. Tulk, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 403-406
- 76) Y. Yamaguchi, N. Yasutake and M. Nagaoka, *Chem. Phys Lett.* 340 (2001) 129-136
- 77) 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
- 78) 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)
- 79) Available on <http://www.Isbu.ac.uk/water/hbond.html>
- 80) A. H. Narten, M. D. Danford and H. A. Levy, *Faraday Discuss.* 43 (1967) 97-107
- 81) A. H. Narten, W. E. Thiessen and L. Blum, *Science* 217 (1982) 1033-1034
- 82) C. A. Angell, *Science*, 267 (1995) 1924
- 83) M. Canpolat, F. W. Starr, A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, H. E. Stanley, *Chem. Phys. Letters*, 294 (1998) 9
- 84) F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. A*, 25 (1982) 978
- 85) O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature*, 392 (1998) 164
- 86) S. Wouterse, H. J. Bakker, *Nature*, 402 (1999) 507.
- 87) G. W. Robinson, C.H. Cho and G. I. Gellene, *J. Phys.Chem. B.* 2000, 104, 7179-7182
- 88) V.I. Lobyshev, R.E. Shikhlianskaya and B.D. Ryzhikov, *J.Mol. Liquids* 82, (1999) 73-81
- 89) P. Debye and E. Hückel, *Physk. Z.*, 24 (1923) 384; 25 (1924)
- 90) M. K. Kumaran, I. D. Wadso, *Aust. J. Chem.*, 36 (1983) 1813

- 91) W. G. Mc Millian and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 276.
- 92) G. N. Lewis and M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, 43 (1921) 1112.
- 93) H. L. Friedmann and C.V. Krishnam, *J. Solution Chem.*, 2 (1973) 2460.
- 94) B.H.Mahan, R.J.Myers, *Chimica*.3a edizione, ed.Ambrosiana,1987
- 95) G.Bianchi, T. Mussini “Fondamenti di elettrochimica” Ed. Masson 1993
- 96) 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
- 97) E.Gileadi, E. Kirowa-Eisner, *Electrochimica Acta* 51,6003-6011 (2006)
- 98) T.S. Light and S.L.Licht, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 23-27
- 99) G. Castronuovo, V.Elia and F.Velleca, *Curr.Top.Solution Chemistry*.,2 (1997) 125
- 100) Varian Spectra Manual
- 101) Approved by Standard Methods Committed, 1997
- 102) V. Elia & M. Niccoli “ New Phisico-Chemical properties of water induced by mechanical treatments “ *J. of Thermal Anal. and calorimetry* , vol 61 (2000) 527-537
- 103) V. Elia & M. Niccoli “ New Phisico-Chemical properties of extremely diluted solutions “ *J. of Thermal Anal. and calorimetry*, (2004)
- 104) M. Niccoli “ proprietà termodinamiche di soluzioni ad alta diluizione, tesi di dottorato, AA 1998-2001, univ. degli studi di Napoli Federico II
- 105) 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
- 106) W.Weawer “Science and complexity”, *American Scientists*, 1948
- 107) W.R.Ashby “Priciples of the self-organizing system. In.:Priciples of self-organization, H. Von Foerster and G.W.Zopf (Eds) Pergamon press, 1962
- 108) I.Prigogine e I.Stengers .”Order out of Chaos”.Bantam, New York 1984
- 109) I.Prigogine, P. Glansdorff, “Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations”. Wiley, New York, 1971
- 110) V.Vitagliano “Appunti sulla termodinamica dei processi irreversibili”.Ed. Liguori, Napoli 2004
- 111) I. Prigogine “Le leggi del caos”. Ed. Laterza, 2003
- 112) E. Morin “Introduzione al pensiero complesso”Sperling e Kupfer,Milano 1993
- 113) TAYLOR G.L, *Roy. Soc. Phil. Trans. (London) A.* 223, 289 (1923)
- 114) BÉNARD H.,*Rev. Gen. Sci. Pure Appl.* 12,1261(1900)

- 115) 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).
- 116) LORD RAYLEIGH, On Convection Currents in a Horizontal Layer of Fluid where the Higher Temperature is on the Under Side, Phill. Mag. 32, 529, (1916)
- 117) KOSCHMIEDER E.L., Instabilities in Fluid Dynamics, in: HAKEN H. ED., Synergetics. A Workshop, Springer, Berlin, 1977, p. 70-78
- 118) SWINNEY H.L., GOLLUB J.P., The transition to turbulence, Physics today, 31,41(1978)
- 119) R.Haase "Thermodynamics of irreversible processes", 1969

# *Indice*

<i>Abstract</i>	pg. 1
<b><i>Capitolo 1 Rimedi omeopatici – Le Soluzioni Estremamente Diluite</i></b>	pg. 7
1.1 L'omeopatia: concetti fondamentali	pg. 7
1.2 Preparazione dei rimedi omeopatici – le soluzioni estremamente diluite	pg. 7
1.2.1 I principi attivi	pg. 8
1.3 Risultati della ricerca	pg. 9
1.3.1 Studi clinici	pg. 9
1.3.2 Ricerca su animali e piante, studi in vitro	pg. 10
1.3.3 Studio chimico-fisico	pg. 11
1.4 Ipotesi di lavoro sul meccanismo d'azione	pg. 12
<b><i>Capitolo 2 L'Acqua: struttura e proprietà</i></b>	pg. 15
2.1 Introduzione	pg. 15
2.2 Struttura della molecola	pg. 15
2.3 L'acqua in fase liquida	pg. 16
2.3.1 Il legame idrogeno	pg. 17
2.3.2 Anomalie dell'acqua	pg. 18
2.4 Ipotesi sulla struttura del liquido acqua	pg. 21
2.4.1 Funzione di distribuzione radiale	pg. 21
2.4.2 Modelli proposti	pg. 22
<b><i>Capitolo 3 Termodinamica delle soluzioni elettrolitiche</i></b>	pg. 25
3.1 Introduzione	pg. 25
3.2 Soluzioni elettrolitiche	pg. 25
3.3 Interazione ione-solvente: modello di Born	pg. 26
3.4 Interazione ione-ione: teoria di Debye e Hückel	pg. 28
3.4.1 L'attività ionica	pg. 29

<b>Capitolo 4 Soluzioni reali</b>	pg. 37
4.1 Introduzione	pg. 37
4.2 Calore di diluizione	pg. 37
4.3 Coefficienti d'attività di soluzioni elettrolitiche	pg. 39
<b>Capitolo 5 Materiali e tecniche sperimentali</b>	pg. 41
5.1 Materiali	pg. 41
5.2 Metodi elettroanalitici	pg. 41
5.2.1 Conduttimetria	pg. 42
5.2.2 Potenziometria	pg. 48
5.3 Calorimetria	pg. 51
5.3.1 Calorimetria a flusso di calore: principio di funzionamento e strumentazione	pg. 51
5.3.2 Trattamento dei dati: termodinamica delle soluzioni reali	pg. 55
5.4 Metodi spettroscopici	pg. 55
5.4.1 Spettroscopia atomica di assorbimento	pg. 55
5.4.2 Metodo colorimetrico	pg. 56
<b>Capitolo 6 Risultati</b>	pg. 57
6.1 Introduzione	pg. 57
6.2 Analisi dei campioni	pg. 58
6.3 Misure conduttimetriche	pg. 58
6.3.1 Misure di conducibilità eccesso dipendenti dal tempo	pg. 59
6.3.2 Studio della diluizione sulla conducibilità elettrica specifica	pg. 59
6.3.3 Studio dell'effetto combinato dei parametri tempo e volume sulla conducibilità elettrica	pg. 60
6.4 Misure calorimetriche	pg. 61
6.4.1 Eccessi di calore di mescolamento e di conducibilità elettrica	pg. 62
6.5 Misure potenziometriche	pg. 62
6.5.1 Misure di pH	pg. 62
6.5.2 Misure di forza elettromotrice	pg. 63

<b>Capitolo 7 Discussione</b>	pg. 117
7.1 Introduzione	pg. 117
7.2 Termodinamica dei sistemi lontani dall'equilibrio	pg. 117
7.2.1 Premessa	pg. 117
7.2.2 Sistemi complessi ed autorganizzanti	pg. 118
7.2.3 Le biforcazioni	pg. 118
7.2.4 Strutture dissipative	pg. 119
7.3 La conducibilità elettrica specifica	pg. 121
7.3.1 L'evoluzione temporale degli eccessi di conducibilità elettrica	pg. 122
7.3.2 Effetto della diluizione con acqua sull'eccesso di conducibilità elettrica	pg. 122
7.3.3 Effetto combinato dei parametri tempo e volume	pg. 124
7.4 Misure calorimetriche	pg. 126
7.5 Correlazioni tra gli eccessi di conducibilità elettrica e di calore di mescolamento	pg. 128
7.6 Misure potenziometriche	pg. 130
7.6.1 Misure di pH	pg. 130
7.6.2 Misure di forza elettromotrice	pg. 130
 <b>Bibliografia</b>	 pg. 135

## Hydrohysteretic Phenomena of “Extremely Diluted Solutions” Induced by Mechanical Treatments: A Calorimetric and Conductometric Study at 25 °C

V. Elia,<sup>1,\*</sup> M. Marchese,<sup>1</sup> M. Montanino,<sup>1</sup> E. Napoli,<sup>1</sup>  
M. Niccoli,<sup>1</sup> L. Nonatelli,<sup>1</sup> and A. Ramaglia<sup>2</sup>

*Received December 3, 2004; revised March 10, 2005*

---

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. We measured the heats of mixing and the electrical conductivity of basic solutions of such EDS, and compared these results with the analogous heats of mixing and electrical conductivity of the untreated solvent. The measurements were carried out as a function of the age of the samples. We found some relevant exothermic excess heat of mixing, and higher electrical conductivity than those of the untreated solvent, also in function of time. The measurements show a good linear correlation between the two independent physico-chemical quantities, implying a single cause for this behavior of the extremely diluted solutions. The slopes of the linear correlation depend on the age of the EDS. Such a phenomenon could result from a variation of the shape of molecular aggregates that characterize the two different supramolecular structures of the water of different ages. This behavior could provide important support for understanding the nature of the phenomena described herein. A really intriguing phenomenon is the evolution of some physico-chemical properties with time. This hints at a “trigger” effect on the formation of molecular aggregates that result from the succussion procedure. We show that successive dilutions and succussions can permanently alter the physico-chemical properties of the aqueous solvent, the extent of which depends on the age of the samples.

---

**KEY WORDS:** Calorimetry; conductivity; extremely diluted aqueous solutions.

---

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University “Federico II” of Naples, Complesso Universitario di Monte S. Angelo, via Cintia 80126, Naples, Italy; e-mail: elia@chemistry.unina.it.

<sup>2</sup>Department of Physics, University “Federico II” of Naples, Complesso Universitario di Monte S. Angelo, via Cintia 80126, Naples, Italy.

## 1. INTRODUCTION

The surprising behavior of certain solutions, prepared by alternating dilution with violent shaking (here called succussions) processes, has been the object of an extensive study. By the term "extremely diluted solutions" (EDS), we mean solutions in which a substance has been diluted through a special process. Such a process includes a strong succussion between each dilution step, with sufficient dilution that the concentration of the solute becomes negligible after a few steps.

Recent studies on the physico-chemical properties of pure water provide evidence that this liquid exhibits unexpected properties,<sup>(1-12)</sup> resulting from the presence of the hydrogen bond. Lobyshev and co-workers<sup>(13)</sup> have shown that the combination of very low concentrations and electromagnetic fields elicits long-scale realignments of the structure of the liquid, and these structural changes can either be reversible or irreversible. Recently, an important paper concerning the effect of dilution on molecules has been published.<sup>(14)</sup> Samal and Geckeler have observed that the clusters size of fullerene-cyclodextrin,  $\beta$ -cyclodextrin, sodium chloride, sodium guanosine monophosphate, and a DNA oligonucleotide, increased with decreasing concentration.<sup>(14)</sup> Rey<sup>(15)</sup> has shown that the of hydrogen bonded structures of pure water and of an extremely diluted solution, obtained by an iterative procedure of successive dilutions and succussions, are very different even though they are expected to be identical.

In preceding papers,<sup>(16-20)</sup> we presented the results of our studies on the physico-chemical behavior of EDS. Through calorimetric and conductometric measurements we obtained supporting evidence for the hypothesis that this particular preparation technique could lead to an alteration of the "structure" of the solvent. We measured the heats of mixing of basic solutions and their electrical conductivity using the EDS preparations, and compared the analogous heats of mixing with the electrical conductivity of the solvent. We found some relevant exothermic excess heats of mixing, and higher electrical conductivities, compared to those of the untreated solvent. These measurements showed a good correlation between these independent physico-chemical quantities.

The properties of the investigated samples are related to the preparation technique, and every preparation is characterized by different factors. The main parameters that characterize the solutions employed in this work are the nature of solute, the degree of dilution, the number of strokes used during the succussion process, and the age of the samples. Studies of a specific aspect of the preparation process can provide estimates of the contribution of each single parameter to the properties of the end solution. A recent study<sup>(18)</sup> has shown the importance of the presence of electrolytes in solution, because they allow the determination of a different physico-chemical property of the EDS with respect to the solvent. The data reported in the recent article provided evidence for a different calorimetric and conductometric behavior, with respect to the solvent (water) containing the same

amount of impurities, while gradually increasing the concentration of impurities. To extend this study, we have prepared the EDS using as solvent some solutions having low but known concentrations of sodium bicarbonate or silicic acid. Because the containers employed to prepare and store these solutions are made of glass, we also performed measurements with atomic absorbance to determine the quantity of dissolved sodium oxide, which forms bicarbonate in solution, as well as spectrophotometric measures (UV-VIS) to determine the presence of dissolved silica which occurs as undissociated silicic acid. Solutions of sodium bicarbonate and silicic acid were prepared at known concentrations, in order to produce the calibration curves needed to compensate for the presence of chemical impurities.

The present contribution continues this program aimed at understanding the factors that determine the properties of EDS. Our studies were made using two experimental techniques: mixing-flow microcalorimetry and electrical conductivity. Samples of these solutions were analyzed at different times, to provide evidence whether changes of the physico-chemical behavior are occurring as a function of the age of the solution. In fact, in this paper we focused our attention on the age of the samples as a parameter that has an influence on the properties of the solutions.

The observed phenomena provide new information on the physical nature of the liquid state of water, and leads us to conclude that the structure of the solvent can be permanently altered by the procedure used in preparing the solutions. These studies underline that water, and aqueous solutions, are complex systems, capable of structural modifications as a consequence of various small perturbations.<sup>(13)</sup>

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materials

The solutes were Carlo Erba, Sigma or Fluka products, of the highest purity commercially available. The solutions of the various solutes (NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) were prepared by mass, using twice distilled water. NaOH solutions were protected from contact with atmospheric carbon dioxide by means of suitable traps. The EDS were prepared using, as solvent, a solution of low and known concentrations ( $5 \times 10^{-5}$ – $10 \times 10^{-5}$  mol-L<sup>-1</sup>) of sodium bicarbonate and/or silicic acid.

### 2.2. Procedures

The process of “dynamization” consists of either a violent shaking (succussion) of the solution by means of a mechanical apparatus (DYNA HV 1 by Debofar N.V.S.A. Belgium), or of a shaking obtained with a vortex (Inter Continental equipment). In a single succussion process, 50–500 vertical strokes are

given at the frequency of 0.83 Hz to the vessel containing the solution. In the case of the vortex, the time the vortex was present varied from 20 to 120 s.

The EDS is prepared by alternating the two steps of dilution and dynamization. The dilution can be centesimal or korsakovian. For a centesimal dilution, the starting point is a 1 mass-% solution.<sup>(21)</sup> To prepare, for example, such a sodium chloride solution, 1 g of NaCl is added to 99 g of solvent. After the mechanical “dynamization” treatment, the solution so obtained is called a “1 centesimal hahnemannian” or 1CH in short, and the name of the solution begins with the name or formula of the solute, or a simple abbreviation of it. For the preceding example, the notation NaCl 1CH is used. In order to prepare the 2 centesimal hahnemannian (NaCl 2CH), 1 g of the 1CH solution is added to 99 g of solvent, the resulting solution is “dynamized.”

The korsakovian preparations are characterized by the fact that, when carrying out the dilutions, the bottle containing the solution to be diluted is never changed: each dilution step consists in disposing of 99% of the liquid from the bottle, and then refilling the bottle to 100% with pure water, before proceeding to the “dynamization” step. The solution so obtained is called a “1 centesimal korsakovian” or 1CK in short (e.g., NaCl 1CK).

In the present paper, the “solvent” employed for dilution is a solution with known concentrations of sodium bicarbonate or silicic acid. After their preparation, the EDS were stored at room temperature. The samples were then tested after it had been aged for periods varying from several months to several years.

Samples of 2 different solutes were prepared using Arsenicum Sulphuratum Rubrum ( $\text{As}_4\text{S}_4$ , ASR) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The solvents used were either a solution of sodium bicarbonate and silicic acid, both at  $5 \times 10^{-5} \text{ mol-L}^{-1}$ ; a solution of sodium bicarbonate at  $5 \times 10^{-5} \text{ mol-L}^{-1}$ ; a solution of sodium bicarbonate at  $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol-L}^{-1}$ ; a solution of sodium bicarbonate at  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol-L}^{-1}$ ; and a solution of sodium bicarbonate at  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol-L}^{-1}$ . In some preparations the initial solution contained only the solvent and no “active principle.” These solutions are known as potentized water (W).

## 2.3. Methods

### 2.3.1. Calorimetry

The heats of mixing were monitored using a thermal activity monitor (TAM) model 2227 from Thermometric (Sweden), which was equipped with a flow mixing vessel. A P3 peristaltic pump from Pharmacia moves the solutions into the calorimeter through Teflon tubes. The flow rates of the two liquids being mixed are the same, and are constant in the inlet tubes, so that the solution coming out of the calorimeter has a concentration half the initial one. The mass flow-rate, which is constant within 1% for all of our experiments, was to  $3 \times 10^{-3} \text{ g-s}^{-1}$ .

The values of the mixing enthalpies,  $\Delta H_{\text{mix}}$ , were obtained using the following formula:<sup>(22)</sup>

$$\Delta H_{\text{mix}}(m_x^i, m_y^i \rightarrow m_x^f, m_y^f) = (dQ/dt)/P_w \quad (1)$$

where  $dQ/dt$  is the heat flux (in Watts),  $P_w$  is the total mass flow-rate of the solvent ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ), and  $m_x^i, m_y^i$  and  $m_x^f, m_y^f$  are the initial and final molalities of the solutes. The values of  $\Delta H_{\text{mix}}$  are given in units of  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$  of solvent in the final solution.

The molecular interactions can be studied through the analysis of the excess thermodynamic properties, defined as the difference between the values of that function referred to a real and to an ideal solution. According to the published reports,<sup>(23–29)</sup> the mixing enthalpy of two binary solutions, due to the contribution of the heats of dilution of the two solutes  $x$  and  $y$ , and to the interaction of the two solutes, can be expressed as follows:

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

where  $h_{xx}, h_{yy}$ , and  $h_{xy}$ , are the enthalpic interaction coefficients that are adjustable parameters. The  $h$  coefficients appearing in Eq. (2) represent the enthalpic contributions to the Gibbs free energy, and characterize the interaction between pairs, triplets, or higher-order interactions. They implicitly account also for all variations of solvent-solvent and solute-solvent interactions.

The values of the  $h$  coefficients fall in the range ( $1 \times 10^2$ – $1 \times 10^4$ )  $\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}$ . Consequently, when the concentration of solute  $y$  of an EDS is less than  $1 \times 10^{-5}$   $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  while the concentration of solute  $x$  (NaOH) is  $1 \times 10^{-2}$   $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , the only contribution in the previous equation is that due to  $x$ , namely the heat of dilution of solute  $x$ .

It takes about three successive 1:100 dilutions of the  $y$  solution (3CH) to reach a point where the  $y$  solute cannot produce any significant contribution to the heat of mixing, and under this condition the previous equation reduces to:

$$\Delta H_{\text{mix}} = h_{xx}m_x^f(m_x^f - m_x^i) + \text{higher order terms} \quad (3)$$

Based upon statistical mechanics considerations, Pitzer<sup>(30)</sup> adopted a virial expansion of the excess Gibbs free energy in the terms of the molality, with the second virial coefficient being dependent upon the ionic strength. By measuring the enthalpy of dilution, it is thus possible to obtain the pairwise enthalpic interaction coefficient for solute  $x$ . The integral yielding this coefficient contains, as factors, the potential of mean force and the pairwise correlation function, both averaged over every possible orientation of the solvent. For a solvent with a local structure like water, the potential of mean force and the pairwise correlation function depend on the distribution of the local configurations of the molecules in the solvent.

Hence, by measuring  $\Delta H_{\text{mix}}$  for the mixing of the sodium hydroxide solution with the EDS, it is possible to acquire information on the solvent through both the solute-solute and solute-solvent interactions.

### 2.3.2. Conductivity Measurements

Systematic measurements of electrical conductivity ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) were performed on the EDS. Conductivity data were collected with a YSI conductivity instrument, model 3200, using a cell with a cell constant of  $1.0\text{ cm}^{-1}$ . The cell constant was periodically remeasured, using a standard KCl solution. The values of conductivity were temperature corrected to  $25\text{ }^\circ\text{C}$  using pre-stored temperature compensation data for pure water.<sup>(31)</sup> Hence, the electrical conductivity of the EDS should depend solely on the presence of the electrolytes.

## 3. RESULTS

Here, we report the results of the study on the EDS performed with two experimental techniques: mixing-flow microcalorimetry and electrical conductivity. Each EDS has been analyzed on several successive occasions (i.e., different portions of a single sample were used in different experimental measurements), to provide evidence whether their calorimetric and conductometric behavior is a function of the age of the samples.

We determined the heats of mixing of the sodium hydroxide with EDS, and found an excess heat of mixing in nearly all of the studied samples. The excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$ , is defined as the heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}$ , of sodium hydroxide with the EDS, minus the heat of mixing of the same NaOH solution when mixed with the untreated solvent. It follows that the chemical contributions due to dissolved  $\text{CO}_2$ , sodium bicarbonate, and silicic acid are compensated for and do not affect the value of  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$ . In this paper we also sought to determine the concentration of the NaOH solution that is most suitable to yield larger excess heats. We verified that the concentration of sodium hydroxide, used for samples prepared more than two years ago, was the correct one. For a particularly diluted EDS, H<sub>2</sub>O 30 CH, a calorimetric titration procedure was adopted. When the concentration of NaOH solutions was increased from  $(2 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-2})\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , the detected heats of mixing also increased until the concentration of NaOH reached about  $5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (see Fig. 1) within the limits of experimental error. At NaOH concentrations higher than this, the excess heat remains constant. In the light of this information, we found that to obtain the largest thermal effect, the most suitable NaOH concentration is  $1 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The experimental results are reported in Table I.

We measured the electric conductivity on the same EDS. Similar to the previous case, we define the excess conductivity,  $\chi^{\text{E}}$ , as the conductivity,  $\chi$ , of the EDS minus the conductivity,  $\chi_{\text{w}}$ , of the untreated solvent. The chemical

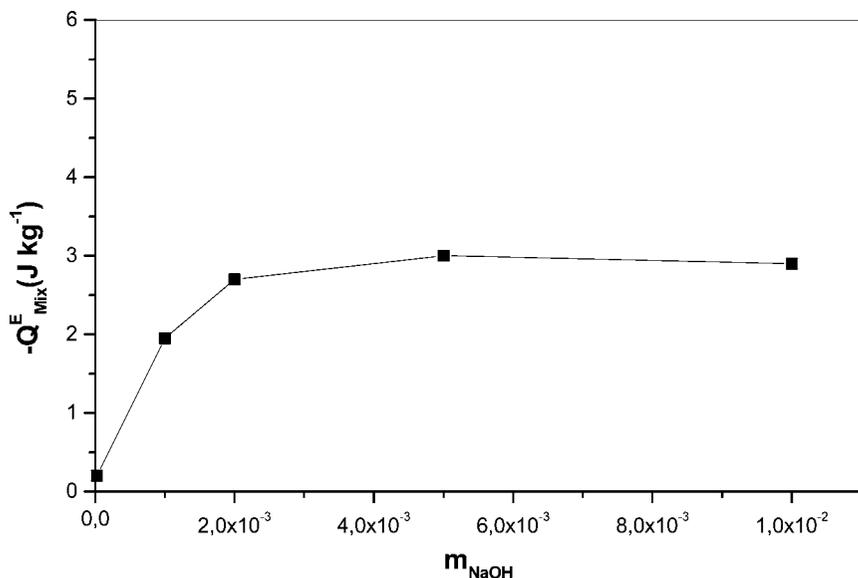


Fig. 1. Calorimetric titration curves. Extremely diluted solutions of W 30 CH.

contributions due to dissolved  $\text{CO}_2$  and sodium bicarbonate are also compensated for in this case.

The concentration of sodium bicarbonate and silicic acid in the EDS was determined through analytical measurements as a function of the age of the samples. Sodium bicarbonate and silicic acid can be produced by the release of alkaline oxides and silica by partial dissolution of the glass of the containers.

**Table I.** Excess Heat of Mixing of W 30 CH with Sodium Hydroxide Aqueous Solutions

$m_{\text{NaOH}}^i$ <sup>a</sup>	$-Q_{\text{mix}}^E$ <sup>b</sup>
$2.5 \times 10^{-4}$	0.20
$1 \times 10^{-3}$	1.95
$2 \times 10^{-3}$	2.70
$5 \times 10^{-3}$	3.00
$1 \times 10^{-2}$	2.90

<sup>a</sup>Concentration ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) of reagent used in the mixing process. In these experiments, the final concentration is half of the initial one.

<sup>b</sup>Excess heats of mixing ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) of EDS with NaOH solutions.

The actual concentration of sodium present in the EDS was determined through atomic absorbance measurements, and the silicic acid concentration was determined by measuring the UV absorption of its complexes with ammonium molybdate.

The results obtained through the analytical measurements characterize the untreated solvent, and were employed to obtain the values of the excess heats of mixing and excess conductivity. In Tables II and III we report the active principle (chemical) present, the degree of dilution, the experimental heats of mixing,  $Q_{\text{mix}}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), and the excess heats of mixing,  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), the electrical conductivity,  $\chi$  ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), and the excess electrical conductivity,  $\chi^{\text{E}}$  ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). The ages of the EDS are also reported in these tables.

**Table II.** Thermodynamic and Transport Properties of Extremely Diluted Solutions of Arsenicum Sulphuratum Rubrum, (ASR:  $\text{As}_4\text{S}_4$ ), and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) at 298 K

System	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E}b}$	$\chi^c$	$(\chi^{\text{E}})^d$	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E}b}$	$\chi^c$	$(\chi^{\text{E}})^d$
	(200–400) $\text{gg}^e$				(500–800) $\text{gg}^f$			
H <sub>2</sub> O	$1.05 \pm 0.05^g$		$1.2 \pm 0.1^h$		$1.05 \pm 0.05^g$		$1.2 \pm 0.1^h$	
ASR 7 CH <sup>i</sup>	3.02	2.10	7.8	3.3				
ASR 12 CH <sup>i</sup>	1.5	0.523	9.6	4.8				
ASR 14 CH <sup>i</sup>	1.93	1.07	7.5	3.3				
ASR 18 CH <sup>i</sup>	1.67	0.591	15.7	10.4				
ASR 22 CH <sup>i</sup>	1.39	0.474	8.3	3.8				
ASR 27 CH <sup>i</sup>	1.17	0.295	7.5	3.2				
ASR 29 CH <sup>i</sup>	1.02	0.206	9.3	5.3				
ASR 13 CH <sup>i</sup>					2.03	1.01	8.4	3.4
ASR 8 CH <sup>j</sup>	1.71	0.795	8.1	3.6	1.73	0.611	8.4	2.9
ASR 9 CH <sup>j</sup>	1.99	1.01	10.3	5.5				
ASR 10 CH <sup>j</sup>	1.61	0.755	9.1	4.9				
ASR 12 CH <sup>j</sup>	1.4	0.545	8.8	4.6				
ASR 13 CH <sup>j</sup>	1.06	0.18	9.2	4.9	4.13	2.70	19.3	12.3
ASR 14 CH <sup>j</sup>	1.55	0.695	8.2	4.0	2.18	1.06	10.0	4.5
ASR 15 CH <sup>j</sup>	1.55	0.634	9.4	4.9				
ASR 16 CH <sup>j</sup>	3.17	2.11	14.2	9.0				
ASR 18 CH <sup>j</sup>	1.65	0.734	9.7	5.2				
ASR 20 CH <sup>j</sup>	1.4	0.464	9.3	4.7	1.94	0.800	8.6	3.0
ASR 22 CH <sup>j</sup>	1.25	0.416	7.5	3.4				
ASR 24 CH <sup>j</sup>	1.42	0.586	6.9	2.8				
ASR 28 CH <sup>j</sup>	1.91	0.953	11.3	6.6				
ASR 29 CH <sup>j</sup>	1.38	0.505	8.2	3.9				
ASR 25 CH <sup>j</sup>					1.75	0.610	8.8	3.2
ASR 17 CH <sup>j</sup>					2.29	1.15	9.5	3.9
ASR 7 CH <sup>j</sup>					2.41	1.29	9.3	3.8
ASR 30 CH <sup>k</sup>	2.14	0.960	10.8	5.0				
ASR 12 CH <sup>k</sup>					2.15	0.766	11.8	5

Table II. Continued

System	$(200-400) \text{ gg}^e$				$(500-800) \text{ gg}^f$			
	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E}b}$	$\chi^c$	$(\chi^{\text{E}})^d$	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E}b}$	$\chi^c$	$(\chi^{\text{E}})^d$
ASR 9 CH <sup>k</sup>	2.61	1.37	12.8	6.7				
ASR 30 CH <sup>k</sup>					4.67	1.4	26	10
ASR 30 CH <sup>k</sup>	2.37	1.11	12.1	5.9				
2,4-D 6 CH <sup>l</sup>	2.0	0.494	9.8	2.4	2.18	0.49	9.5	1.2
2,4-D 9 CH <sup>l</sup>	2.01	0.484	9.6	2.1				
2,4-D 9 CH <sup>m</sup>	1.89	0.51	9.2	2.4				
2,4-D 12 CH <sup>m</sup>					1.98	0.23	9.8	1.2
ASR 25 CH <sup>n</sup>	1.20	0.18	5.7	0.3				

<sup>a</sup>Heat of mixing, in J-(kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>Electrical conductivity in  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

<sup>c</sup>Excess heat of mixing in J-(kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup>Excess conductivity in  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

<sup>e</sup>Samples with an age between 200 and 400 days.

<sup>f</sup>Samples with an age between 500 and 800 days.

<sup>g</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of 0.01 NaOH mol·kg<sup>-1</sup> with water.

<sup>h</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water.

<sup>i</sup>Active principle: Arsenicum Sulphuratum Rubrum. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> and H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, both at  $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: vortex.

<sup>j</sup>Active principle: Arsenicum Sulphuratum Rubrum. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> and H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, both at  $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: succussion.

<sup>k</sup>Active principle: Arsenicum Sulphuratum Rubrum. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: succussion.

<sup>l</sup>Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: succussion.

<sup>m</sup>Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $6.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: succussion.

<sup>n</sup>Active principle: Arsenicum Sulphuratum Rubrum. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dynamization method: vortex.

The experimental results, once corrected to account for the contents of sodium bicarbonate and silicic acid, are systematically higher than those due to the presence of electrolytes, and are of the same order of magnitude as the measured quantities  $Q_{\text{mix}}$  and  $\chi$ .

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The thermodynamic properties of the EDS are complex because of the many factors that can contribute to the overall properties. In the light of past studies, carried out in our laboratory, we can state that each sample of a preparation is characterized by several different factors that are related to the preparation technique as well as the storage conditions.

**Table III.** Thermodynamic and Transport Properties of Extremely Diluted Solutions of Potentized Water (W), at 298 K

System	$(200-400) \text{ gg}^e$				$(500-800) \text{ gg}^f$			
	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^E{}^b$	$\chi^c$	$(\chi^E)^d$	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^E{}^b$	$\chi^c$	$(\chi^E)^d$
H <sub>2</sub> O	$1.05 \pm 0.05^g$		$1.2 \pm 0.1^h$		$1.05 \pm 0.05^g$		$1.2 \pm 0.1^h$	
W 9 CH <sup>i</sup>	1.63	0.511	8.0	2.5				
W 12 CH <sup>i</sup>	2.33	1.15	11.1	5.3				
W 12 CH <sup>i</sup>	1.84	0.639	9.0	3.1				
W 12 CH <sup>i</sup>	1.84	0.599	8.7	2.6				
W 30 CH <sup>i</sup>					4.26	2.22	20	10
W 30 CH <sup>i</sup>	4.38	2.83	18.1	10.5				
W 30 CH <sup>i</sup>					2.07	0	14.9	3.9
W 30 CH <sup>i</sup>	3.67	2.25	15.4	8.4				
W 30 CH <sup>i</sup>	2.61	1.18	11.2	1.4				
W 30 CH <sup>i,j</sup>					1.45	0.15	8	1.6
W 6 CH <sup>k</sup>	2.29	0.8655	10.5	3.5				
W 9 CH <sup>k</sup>	2.03	0.6055	9.5	2.5				
W 9 CH <sup>k</sup>					2.49	0.92	10.2	2.5
W 12 CH <sup>k</sup>	1.67	0.2455	8.5	1.5				
W 12 CH <sup>k</sup>	1.78	0.3555	8.5	1.5	2.36	0.77	11.2	3.4
W 12 CH <sup>k</sup>	1.67	0.2455	8.5	1.5				
W 12 CH <sup>k</sup>					2.36	1.08	9.6	3.3
W 30 CH <sup>k</sup>	1.84	0.4155	9.3	2.3				
W 30 CH <sup>k</sup>					2.42	1.1	10.2	3.6
W 30 CH <sup>k</sup>								
W 30 CH <sup>k</sup>	1.5	0.0755	7.4	0.4				
W 30 CH <sup>k</sup>	1.52	0.0955	7.5	0.5				
W 30 CH <sup>k</sup>	1.92	0.4955	9.1	2.1				
W 30 CH <sup>k</sup>					3.78	2.2	14.3	6.6
W 9 CH <sup>l</sup>					3.6	1.87		
W 12 CH <sup>l</sup>					4.05	2.13	18.2	8.8
W 12 CH <sup>l</sup>	2.54	1.13	10.9	4				
W 12 CH <sup>l</sup>	2.9	1.43	11.2	4				
W 30 CH <sup>l</sup>					1.85	0.12	10.1	1.6
W 30 CH <sup>l</sup>					2.28	0.57	10.9	2.5
W 30 CH <sup>l</sup>	2.05	0.633	10.7	4	1.83	0.10	11.0	2.5
W 30 CH <sup>l</sup>					1.83	0.1	11.3	2.8
W 30 CH <sup>l</sup>	3.73	0.90	12.9	4.9				
W 1 CK <sup>m</sup>	1.51	0.492	8.5	3.5				
W 3 CK <sup>m</sup>	1.31	0.33	7.9	3.1	1.76	0.40	7.9	1.2
W 5 CK <sup>m</sup>	1.15	0.19	6.9	2.2	1.37	0	6.9	0.2
W 7 CK <sup>m</sup>	1.07	0.09	6.7	2.0	1.30	0	6.8	0.1
W 9 CK <sup>m</sup>	1.37	0.352	7.9	2.9				
W 12 CK <sup>m</sup>	1.17	0.15	6.9	1.9	1.42	0.14	7.1	0.8
W 12 CK <sup>m</sup>	1.09	0.13	7.0	2.3	1.58	0.30	8.0	1.7
W 12 CK <sup>m</sup>	1.38	0.42	7.5	2.8	1.49	0.41	7.1	0.8
W 12 CK <sup>m</sup>	1.17	0.19	7.0	2.2	1.73	0.35	8.3	1.5
W 12 CK <sup>m</sup>	1.39	0.413	7.6	2.8	1.45	0.47	7.0	0.7

Table III. Continued

System	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^E{}^b$	$\chi^c$	$(\chi^E)^d$	$-Q_{\text{mix}}^a$	$-Q_{\text{mix}}^E{}^b$	$\chi^c$	$(\chi^E)^d$
	(200–400) gg <sup>e</sup>				(500–800) gg <sup>f</sup>			
W 30 CK <sup>m</sup>	1.47	0.513	8.8	4.1	1.40	0.51	8.2	1.9
W 30 CK <sup>m</sup>	1.24		7.1		1.40	0.10	7.7	1.3
W 30 CK <sup>m</sup>					1.56	0.25	7.7	1.3

<sup>a</sup>Heat of mixing, in J-(kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>Electrical conductivity in  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

<sup>c</sup>Excess heat of mixing in J-(kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup>Excess conductivity in  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

<sup>e</sup>Samples with an age between 200 and 400 days.

<sup>f</sup>Samples with an age between 500 and 800 days.

<sup>g</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of 0.01 mol·kg<sup>-1</sup> NaOH with water.

<sup>h</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water.

<sup>i</sup>Active principle: none. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $7.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>. Dynamization method: succussion.

<sup>j</sup>This is a mixture of the preceding dilutions.

<sup>k</sup>Active principle: none. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $7.5 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>. Dynamization method: vortex.

<sup>l</sup>Active principle: none. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $1 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>. Dynamization method: succussion.

<sup>m</sup>Active principle: none. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> at  $6 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>. Dynamization method: succussion.

In this paper we studied the physico-chemical behavior of the EDS as a function of time. Each parameter that characterizes a preparation influences, in different ways, the behavior of the solutions. Qualitatively, the dynamization is the factor that determines the “activation” of the sample. For solutions prepared only by the dilution cycle, but not the succussion one, the values of the examined properties do not differ from the chemical contribution. The dynamization phenomenon thus appears to be fundamental in order to produce the different behavior observed for the EDS.<sup>(18)</sup> We did not find a simple or clear correlation, valid for every preparation, that links the nature of the active principle to the degree of dilution. It must be emphasized that the iterative procedure of dilutions and succussions also works in the absence of the initial solute.<sup>(19–20)</sup>

On the other hand, from a quantitative point of view, the age of the samples is one of the most important parameters. The values of the heat of mixing and the conductivity doubled or tripled in few cases after about two years, as can be seen from Tables II and III.

As mentioned in the Results section, when mixing the EDS with aqueous solutions of 0.01 mol·kg<sup>-1</sup> NaOH, the measurements reveal an excess heat of mixing. Every experimentally measured excess heat turned out to be exothermic.

Remembering that the different behavior of the EDS cannot be attributed to chemical contributions, our hypothesis is that the excess heat of mixing is linked to an increase in the number and/or energy of the hydrogen bonds in the examined systems. Therefore, we have hypothesized that the EDS contain a larger number of aggregated water molecules than untreated water. In the dilution process with NaOH solutions, an increase of the average number of molecules of hydration accounts for the observed exothermic effect.<sup>(32)</sup> In the mixing with EDS, the Na<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> ions would be more efficiently hydrated than in normal water, because the presence of the aggregates of water molecules found in the solvent, with a consequent increase of the exothermic heat of mixing.

The thermodynamic picture of the EDS has been made even more complete by electrical conductivity measurements.

Electrical conductivity measurements were made using the studied samples at 25 °C. Such measurements provide evidence for systematically higher specific conductivities with respect to those attributable to the presence of the electrolytes, whose concentrations were determined through atomic absorbance measurements. The values of  $\chi^E$  are substantially positive and increase with the age of the samples. Every preparation shows an increasing trend as a function of the sample age.<sup>(19,20)</sup>

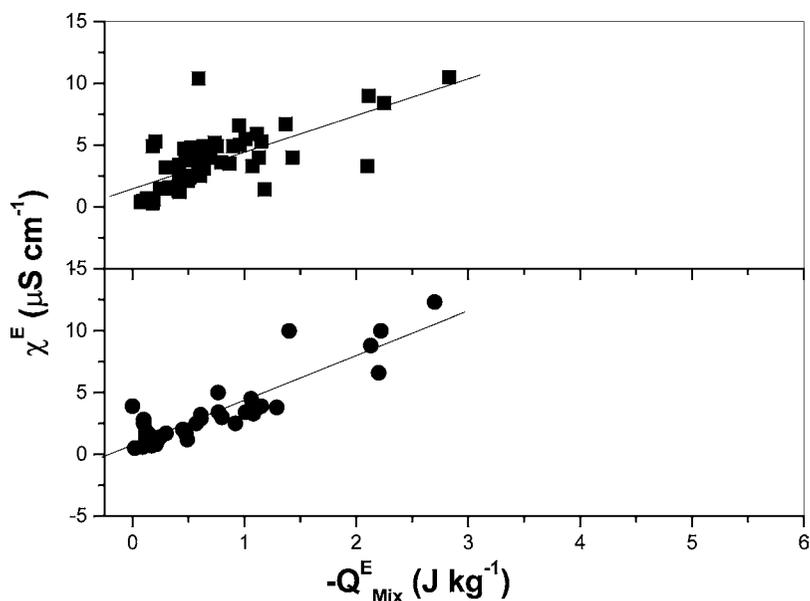
It is well known that protons can move rapidly in aqueous solutions by a hopping (chain) mechanism, leading to unusually high values of the equivalent conductivity at infinite dilution,  $\lambda^\circ$ , for H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>.<sup>(33)</sup> The migration of ions is strongly associated with the clusters of water molecules through hydrogen bonding. Thus, an increased structuring of the solvent could favor the aforementioned mechanism, leading to a higher value for the conductivity of the EDS.

For the solutions under study, the measurements of the excess heat of mixing and the excess electrical conductivity turned out to be correlated. As reported in a previous paper,<sup>(19)</sup> a linear trend was found when considering the correlation between the electrical conductivity and the heat of mixing.

In the present article, we show that a linear correlation also exists between the two excess properties,  $Q_{\text{mix}}^E$  (J·kg<sup>-1</sup>), and  $\chi^E$  (μS·cm<sup>-1</sup>). This correlation strongly implies a presumably single origin for the exhibited behaviors. The values of the excess heat and excess conductivity have been corrected to account for the concentrations of sodium bicarbonate and silicic acid present, and, as mentioned earlier, they are therefore only explainable on the basis of an increase in the number of hydrogen bonds.

The excess heat of mixing and the excess conductivity increase differently as the age of the samples increases. In Tables II and III the values of the excess heat of mixing, the excess conductivity, and the age of samples are reported. In some cases the conductivity and the excess heat reach a plateau with time, whereas in other cases they continue to increase.

The different behavior of these two parameters is shown in Fig. 2. In this plot, where the excess conductivity is plotted against the excess heat of mixing,



**Fig. 2.** Excess conductivity plotted against excess heat of mixing. Samples with an age between 200 and 400 (■) and 500 and 800 days (●) are shown. For the first plot, the line  $y = a + bx$  has the parameter values  $a = 1.5 \pm 0.3$ ;  $b = 2.9 \pm 0.4$ , whereas for the second one,  $a = 0.7 \pm 0.3$ ;  $b = 3.6 \pm 0.3$ , where  $x = -Q_{\text{mix}}^E$ .

the values for two sets of data are presented. In the one set, samples have an age falling between 200 and 400 days, and in the other set the age range is 500–800 days. A linear trend was found for both sets, but with different slopes. The most recently prepared EDS are characterized by a smaller slope than the older data sets. Such a phenomenon could result from a variation in the shape of molecular aggregates that characterize the two different supramolecular structures of water of different ages.

A large number of models have been developed for water, based on the premise that, if the model can successfully predict some physical properties of water, the structure of water can be determined.<sup>(2–4)</sup> The behavior shown by the EDS could allow, then, an understanding of whether the properties of the examined solutions are due to an increase of the number or the size of aggregates, or both.

The physico-chemical results presented here allow us to hypothesize that the process of iterated dilutions and succussions is capable of modifying in a permanent way the structural features of water. A really intriguing phenomenon is the evolution of some physico-chemical properties with time. This hints at a trigger effect on the formation of molecules aggregates, as a consequence of the succussion procedure.

## ACKNOWLEDGMENT

We thank Dr. Luca Elia for helpful suggestions, discussions and refinements of English.

## REFERENCES

1. A. Wallqvist and R. D. Mountain, *Rev. Comp. Chem.* **13**, 183 (1999).
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**, 213 (1998).
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**, 453 (1999).
4. G. W. Robinson, C. Hee Cho, and G. I. Gellene, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7179 (2000).
5. S. Wourtersen, U. Emmerichs, H. K. Nienhuys, and H. J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 11106 (1998).
6. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
7. S. Wourtersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker, *Science* **278**, 658 (1997).
8. J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, G. Brown, and R. J. Saykally, *Science* **275**, 814 (1997).
9. S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999).
10. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, *J. Chem. Phys.* **11**, 9303 (1999).
11. J. Ropp, C. Lawrence, T. C. Farrar, and J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8074 (2001).
12. C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* **103**, 19 (1996).
13. V. I. Lobyshev, R. E. Shikhliinskaya, and B. D. Ryzhikov, *J. Mol. Liq.* **82**, 73 (1999).
14. S. Samal and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.* 2224 (2001).
15. L. Rey, *Physica A* **323**, 67 (2003).
16. V. Elia and M. Niccoli, *Annals N. Y. Acad. Sci.* **879**, 241 (1999).
17. V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.* **61**, 527 (2000).
18. V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.* **75**, 815 (2004).
19. V. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, and E. Ventimiglia, *J. Therm. Anal. Calor.* **78**, 331 (2004).
20. V. Elia, S. Baiano, I. Duro, E. Napoli, M. Niccoli, and L. Nonatelli, *Homeopathy* **93**, 144 (2004).
21. S. Hahnemann, *Organon of Medicine*, 6th edn. (B. Jain Publishers, New Delhi, 1985).
22. G. Castronuovo, V. Elia, and F. Velleca, *Curr. Top. Solution Chem.* **2**, 125 (1997).
23. W. G. McMillan, Jr., and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **13**, 276 (1945).
24. H. L. Friedman and C. V. Krishnan, *J. Solution Chem.* **2**, 119 (1973).
25. F. Franks, M. D. Pedley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **79**, 2249 (1983).
26. J. J. Kozac, W. S. Knight, and W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.* **48**, 675 (1968).
27. I. R. Tasker and R. H. Wood, *J. Solution Chem.* **11**, 469 (1982).
28. C. Jolicœur and G. Lacroix, *Canad. J. Chem.* **54**, 624 (1976).
29. M. Fujisawa, M. Maeda, S. Takagi, and T. Kimura, *J. Therm. Anal. Calor* **69**, 841 (2002).
30. (a) K. S. Pitzer and J. M. Simonson, *J. Phys. Chem.* **90**, 3005 (1986); (b) K. S. Pitzer, *In Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (CRC Press, Boca Raton, 1991).
31. T. S. Light and S. L. Licht, *Analy. Chem.* **59**, 2327 (1987).
32. G. Barone, G. Castronuovo, V. Crescenzi, V. Elia, and E. Rizzo, *J. Solution Chem.* **3**, 197 (1978).
33. C. J. T. de Grotthus, *Ann. Chim.* **LVIII**, 54 (1806).

# Conductometric studies of the serially diluted and agitated solutions on an anomalous effect that depends on the dilution process

V. Elia<sup>a,\*</sup>, L. Elia<sup>b</sup>, M. Montanino<sup>a</sup>, E. Napoli<sup>a</sup>, M. Niccoli<sup>a</sup>, L. Nonatelli<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, University “Federico II” of Naples, Complesso Universitario di Monte S. Angelo, via Cintia, 80126, Naples, Italy

<sup>b</sup> Department of Physics, University “Federico II” of Naples, Via Coroglio 156, Naples, Italy

Received 18 September 2006; accepted 30 November 2006

Available online 23 February 2007

## Abstract

We analysed the experimental data related to the specific conductivities of several serially diluted and agitated solutions (SDA for short). The experimental procedure consisted in measuring the specific conductivity,  $\chi$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), of samples of SDA we prepared several months before. After characterizing the SDA, we diluted them with twice distilled water at several ratio of dilution, ranging from 1:1 to 1:10. The diluted solutions so obtained were systematically studied via conductometric measurements. The results put in evidence a new and extraordinary phenomenon, in that while  $\chi$  of the diluted SDA followed the expected proportionality with the dilution ratio, their temporal evolution was greatly modified, giving rise to higher increases with age. Actually, in many cases, the conductivities of the “simply” diluted SDA were higher than those of the samples, of the same age, that were not subject to the dilution procedure. In such behaviour, that we call “constructive”, the experimental conductivity would more rapidly increase after the dilution, by using the added water. This new phenomenon does not fit into the framework of the thermodynamics of near equilibrium systems, and it seems natural to base its interpretation on the thermodynamics of far from equilibrium systems.

A simple rationalizing hypothesis is put forth, based on the concept of dissipative structures, that is consistent with the more general idea of water as a system capable of auto-organizing, when elicited by even small perturbations, and then able to sustain a far from equilibrium state.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* SDA; Homeopathic dilution; Dissipative structures

## 1. Introduction

Recent years have witnessed a renewed interest of researchers in studying the properties of water, that appear increasingly unexpected and hardly framed within the current theories [1–8]. Water constitutes a key element to the existence of all biological systems and behaves as a complex system, capable of auto-organizing as a consequence of small perturbations [9]. Some papers published in the last few years [10–17] concern a physico-chemical study of aqueous solutions obtained through an iterative process of successive dilutions and violent agitations in the vertical direction (succussions). This process produces “extremely diluted solutions” or SDA for short (serially diluted and agitated solutions). The chemical composition of the solutions obtained through such a protocol is exactly that of the solvent used to dilute. It follows that SDA

should behave as the solvent, at least from a physico-chemical point of view, yet they do not. As a whole, the cited studies back up the concept of water as a complex system, led to auto-organization by perturbations of small entity (dilution, succussion, electromagnetic fields, etc.), with variations of the physico-chemical properties that can be either permanent, temporary or oscillating [9,18,19].

This study, carried out on our SDA systems, evidences 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 physico-chemical picture, and therefore the supramolecular structure of these solutions, supports us in considering the SDA as far from equilibrium systems, capable of forming dissipative structures [20]. In water, the high mobility of the  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions under a gradient of electrical potential is explained through the hopping mechanism, as proposed by de Grotthuss [21,22]. The migration of these ions is strongly associated to clusters of water molecules

\* Corresponding author.

E-mail address: [elia@chemistry.unina.it](mailto:elia@chemistry.unina.it) (V. Elia).

Table 1

Electrical conductivity ( $\chi$ ) and initial excess conductivity ( $\chi_i^E$ ) for SDA of arsenicum sulfuratum rubrum (ASR), arnica montana (AM), magnesium muriaticum (MM), silica (S), potentized (W) water and of the samples obtained from them through simple dilution at different dilution ratios ( $r$ )

System	$\chi_i^{(1)}$												
H <sub>2</sub> O	1.2±0.2 <sup>(2)</sup>												
System	$b^{(3)}$	$\chi_i$	$m_{\text{Na}^+}^{(4)} (\times 10^5)$	$\chi_i^{E(5)}$	$\chi_{(r=0.5)}$	$\chi_{(r=0.3)}$	$\chi_{(r=0.25)}$	$\chi_{(r=0.2)}$	$\chi_{(r=0.16)}$	$\chi_{(r=0.14)}$	$\chi_{(r=0.125)}$	$\chi_{(r=0.11)}$	$\chi_{(r=0.1)}$
W 12CH	0.30±0.01	26.2	21	6.0	13.7	9.2	7.0	5.7	4.8	4.2	3.7	3.5	3.1
W 12CH	0.20±0.01	24.2	21	4.0	12.6	8.4	6.0	5.3	4.8	4.4	3.4	3.1	2.8
W 30CH	0.56±0.01	51.4	35	18.5	26.7	18.5	14.4	10.8	9.7	8.3	7.1	6.2	5.7
W 30CH	1.87±0.02	52.9	19	34.9	27.2	18.1	14.3	11.4	9.6	8.3	7.2	6.5	6.0
W 30CH	0.24±0.01	21.1	18	4.1	11.1	7.5	5.8	4.6	4.0	3.4	3.0	2.8	2.5
ASR 14CH	4.34±0.02	46.2	8.7	37.8	23.6	15.5	11.5	9.3	7.9	6.8	5.9	5.2	4.9
ASR 14CH	4.29±0.04	46.2	8.7	37.8	23.2	15.2	11.3	8.8	7.4	6.3	5.5	4.9	4.4
ASR 29CH	5.19±0.04	41.8	6.8	35.2	21.5	14.5	10.7	8.5	7.2	6.2	5.3	4.7	3.5
ASR 29CH	5.11±0.06	41.9	6.8	35.3	21.1	13.6	10.0	8.0	6.4	5.7	5.0	4.4	4.0
ASR 20CH	2.76±0.02	44.9	12	33.4	22.4	15.3	10.9	9.2	4.6	5.9	5.7	5.1	4.6
ASR 20CH	2.74±0.03	44.9	12	33.4	22.4	14.7	10.9	8.6	7.2	6.1	5.7	5.0	4.5
ASR 17CH	4.26±0.01	44.3	8.5	36.1	22.6	14.9	11.4	9.1	7.7	6.6	5.9	5.0	4.6
ASR 17CH	4.18±0.04	44.3	8.5	36.1	21.9	14.5	10.9	8.5	7.1	6.0	5.2	4.6	4.2
W 6CH	3.53±0.01	32.8	25	9.2	16.2	10.8	8.2	6.5	5.4	4.6	4.1	3.7	
MM 30K	0.77±0.02	36.5	21	16.6	18.2	12.1	8.8	6.9	5.6	4.9	4.2	3.9	3.6
S 24 DH	1.10±0.01	18.5	8.9	9.9	9.3	6.3	4.7	3.8	3.1	2.8	2.5		
AM 12 K	0.31±0.01	35.6	28	9.2	17.6	11.6	8.7	6.9	5.7	4.9	4.3		
AM 12 K	0.13±0.01	29.9	28	3.5	15.4	10.3	7.6	6.5	5.5	4.7	4.3		
W 6CH	0.12±0.01	26.2	25	2.6	14.3	9.3	6.9	5.6	4.7	4.1	3.7		
AM 200K	0.08±0.01	31.0	30	2.5	15.6	10.2	7.6	6.4	5.8	5.1	4.2	3.8	3.7
AM 6K	0.14±0.01	59.7	56	7.0	30.8	21.4	15.5	12.6	10.7	9.5	9.2	8.0	7.1
AM 6K	0.24±0.01	88.6	74	19.0	45.4	29.1	21.6	16.7	13.9	11.9	9.9	8.7	7.7
AM 12K	0.17±0.01	76.0	68	12.3	39.2	25.1	18.4	13.9	11.2	9.7	8.6	7.5	6.7
AM 5K	0.14±0.01	60.3	55	8.9	30.1	19.5	13.9	11.2	9.3	8.0	6.8	6.1	5.8
AM 5K	0.18±0.04	28.5	27	2.6	17.0	11.5	8.9	7.1	6.4	5.8	5.1	4.8	4.5
AM 200K	0.12±0.01	71.2	67	8.5	37.2	23.1	16.6	12.9	11.1	9.4	8.2	7.3	6.7
AM 6K	0.36±0.01	24.6	19	6.9	12.0	8.3	6.4	5.1	4.4	3.9	3.3	3.0	2.5
AM 5K	0.13±0.01	59.3	55	7.5	30.0	19.5	14.1		9.1		7.0		5.5
AM 30K	0.15±0.01	32.8	30	4.7	16.9	10.5	7.9		5.1		3.9		3.1
AM 5K	0.12±0.01	66.7	63	7.5	34.6	22.7	16.9		10.8		8.1		7.0
AM 200K	0.18±0.01	97.0	84	18.1	49.4	32.2	24.0		15.3		11.7		9.0
MM 200K	0.13±0.01	55.3	51	7.5	26.5	17.5	13.0		8.8		6.4		5.1
MM 12K	0.20±0.01		59	12.7									
MM 5K	0.12±0.01	65.1	61	8.0	33.0	21.3	16.0		10.1		8.1		6.2
MM 2002	0.15±0.02	32.2	30	3.9	16.5	11.3	9.1		6.2		5.3		4.6
MM 200K	0.20±0.02	67.8	60	11.6	35.4	24.1	15.1		13.2		7.9		6.4
MM 12K	0.18±0.01	77.4	70	11.9	39.8	27.3	20.6		14.3		10.6		8.4
MM 122K	0.14±0.01	33.4	31	4.2	17.4	11.6	8.8		5.9		4.5		3.6
MM 6K	0.21±0.01	74.5	66	12.7	38.6	26.7	20.8		13.9		10.2		7.7
MM 5K	0.20±0.01	77.0	68	13.3	38.8	26.3	20.6		14.3		10.2		7.8
MM 121K	0.20±0.01	31.8	28	5.4	16.3	11.3	8.6		5.6		4.5		3.5
MM 30K	0.22±0.01	59.4	52	10.6	31.0	20.8	15.8		10.5		8.1		6.2

Temperature is 298 K.

<sup>(1)</sup>Electrical conductivity in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>(2)</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water. <sup>(3)</sup> $b$  is the coefficients of the linear regression—see Eq. (3). <sup>(4)</sup> $m_{\text{Na}^+}^{(4)}$  is the initial molality of sodium bicarbonate. <sup>(5)</sup>Excess conductivity (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied.

formed through hydrogen bonds. Thus, higher structuring of the solvent in the SDA, thanks to dissipative structures, could favour the hopping mechanism and explain the higher value of conductivity, as well as the linear correlation of conductivity and heat excess [14–16]. By virtue of this correlation, when we measure the specific conductivity we also acquire information on the calorimetric picture. This is an important benefit since conductometry allows for long-time studies without actually consuming the SDA, while calorimetric techniques are instead disruptive. The variation of the physico-chemical parameters

would then be caused by the variation of number and/or dimension and/or shape of such dissipative structures<sup>1</sup> [20]. We already described the temporal evolution of these systems, on a phenomenological level, in previous papers [13,15,16].

<sup>1</sup> The systems under study are non-equilibrium systems, where irreversible processes occur. As pointed out by Ilya Prigogine the non-equilibrium may be a source of order. Irreversible processes may lead to a new type of dynamic state of matter which Prigogine called “dissipative structures”. “They manifest a coherent super molecular character which leads to new, quite spectacular manifestation”.

## 2. Experimental

### 2.1. Procedures

An SDA is prepared by iterating two steps: dilution and “dynamization”. The process of “dynamization” consists of a violent agitation (succussion) of the solution by means of a mechanical apparatus, while the solutions are kept in vessels of laboratory glass. For a centesimal dilution, the starting point is a 1% in mass solution [23]; to prepare, for example, a magnesium muriaticum (MM) solution, 1 g of  $MgCl_2$  is added to 99 g of solvent. After the mechanical treatment, plain succussion, the solution so obtained is called “1 centesimal hahnemannian” or 1CH in short and is named according to the formula of the solute, or a simple abbreviation of it. So in the previous example, MM 1CH is obtained. In order to prepare the 2 centesimal hahnemannian (MM 2CH), 1 g of the 1CH solution is added to 99 g of solvent, and the resulting solution is “dynamized”.

Another class of preparations is the korsakovian one, characterized by the fact that, when carrying out the dilutions, the bottle containing the solution to dilute is never changed: each dilution step consists in disposing of 99% of the liquid in the bottle, and then refilling to 100% with solvent, before moving to the “dynamization” step. A solution so obtained is called “1 centesimal korsakovian” or 1CK in short (e.g. MM

1CK). For the preparation and the storage of the all samples, we use vessels of laboratory glass.

The employed SDA were supplied by Cemon (Italy) or prepared by ourselves. The solvents used for the preparations were aqueous solution of sodium bicarbonate at known concentrations ranging from  $5 \times 10^{-5}$  to  $70 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ . After their preparation, the SDA were stored at room temperature for several months (ageing) in vials of laboratory glass. In some cases, we mixed several different SDA.

From the thousands of samples at our disposal, we selected some to undergo the dilution procedure with twice distilled water (simple dilution, obviously, i.e. without succussion). In other words, we measured the specific conductivity of the selected samples then we diluted them with water in ratios ranging from 1:1 to 1:10; immediately after the dilution procedure (without succussion) we measured their conductivity. Naturally, in this dilution procedure we dilute sodium bicarbonate and the molecular aggregates of water molecules. Some of this simply diluted solutions were studied in function of their age.

### 2.2. Conductivity measurements

Systematic measurements of the specific conductivity were performed on the SDA, using a conductometer, YSI mod. 3200, employing a conductivity cell with constant equal to  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ .

Table 2  
Electrical conductivity ( $\chi$ ) and initial excess conductivity ( $\chi_i^E$ ) for SDA of arsenicum sulfuratum rubrum (ASR), arnica montana (AM), magnesium muriaticum (MM), silicea (S), potentized (W) water and of the samples obtained from them through simple dilution at different dilution ratios ( $r$ )

System	$\chi_i^{(1)}$												
H <sub>2</sub> O	1.2±0.2 <sup>(2)</sup>												
System	$b^{(3)}$	$\chi_i$	$m_{Na^+}^{(4)} (\times 10^5)$	$\chi_i^{E(5)}$	$\chi_{(r)}$								
W 30CH	0.58±0.03	11.0	8.0	4.4	6.0 (0.5)	4.2 (0.3)	3.0 (0.24)	2.7 (0.19)	1.9 (0.12)				
2,4-D 9CH	0.84±0.04	15.0	8.1	7.2	6.8 (0.4)	4.6 (0.3)	3.2 (0.24)	3.0 (0.19)	1.7 (0.12)				
Mix 1 <sup>(a)</sup>	1.24±0.04	15.0	6.6	8.5	7.0 (0.5)	4.7 (0.3)	4.0 (0.24)	3.0 (0.19)					
Mix 2 <sup>(b)</sup>	1.4±0.1	15.0	6.8	8.4	8.8 (0.5)	5.8 (0.3)	5.0 (0.24)	4.4 (0.19)	3.4 (0.12)				
Mix 3 <sup>(c)</sup>	0.79±0.06	11.3	6.5	4.7	6.3 (0.5)	4.5 (0.3)	3.6 (0.24)	2.7 (0.19)	2.3 (0.12)				
Mix 4 <sup>(d)</sup>	1.3±0.1	14.6	6.8	7.6	8.6 (0.5)	6.0 (0.3)	4.5 (0.24)	3.9 (0.19)	2.7 (0.11)				
Mix 5 <sup>(e)</sup>	0.92±0.03	22.1	12	10.6	12 (0.5)	7.8 (0.3)	5.3 (0.24)	4.7 (0.19)	2.2 (0.08)				
Mix 6 <sup>(f)</sup>	1.0±0.1	8.9	4.8	4.1	4.6 (0.5)	3.7 (0.3)	3.2 (0.25)	3.4 (0.20)	1.9 (0.11)				
Mix 7 <sup>(g)</sup>	1.16±0.09	17.0	10	10.4	9.0 (0.5)	7.0 (0.3)	6.1 (0.25)	5.3 (0.20)	4.2 (0.17)	3.1 (0.14)	2.8 (0.10)	1.9 (0.08)	
AM 6CH	1.33±0.02	15.3	6.7	8.7	8.0 (0.5)	5.6 (0.3)	3.9 (0.25)	3.0 (0.20)	2.5 (0.14)	2.3 (0.11)	2.0 (0.10)		
AM 12CH	0.80±0.04	12.3	6.7	5.8	5.6 (0.5)	4.0 (0.3)	2.5 (0.25)	2.6 (0.20)	2.2 (0.17)	2.1 (0.14)	2.0 (0.12)	1.7 (0.11)	1.5 (0.1)
Mix 8 <sup>(h)</sup>	1.34±0.04	16.0	6.7	9.4	7.8 (0.5)	4.5 (0.3)	3.5 (0.25)	3.1 (0.20)	2.6 (0.17)	2.5 (0.14)	2.3 (0.12)	2.2 (0.11)	2.2 (0.1)
ASR 9DH	0.78±0.02	10.1	5.9	4.3	7.1 (0.67)	5.7 (0.5)	4.4 (0.4)	3.7 (0.33)	3.5 (0.29)	3.0 (0.25)	2.6 (0.22)	2.2 (0.20)	1.8 (0.17)
ASR 14DH	1.69±0.02	12.6	4.8	7.8	8.9 (0.67)	6.8 (0.5)	5.5 (0.4)	4.6 (0.33)	4.0 (0.29)	3.5 (0.25)	3.2 (0.22)	3.0 (0.20)	2.6 (0.18)
ASR 23DH	0.90±0.02	12.3	6.7	5.8	8.6 (0.67)	6.6 (0.5)	5.3 (0.4)	4.5 (0.33)	3.8 (0.29)	3.5 (0.25)	3.1 (0.22)	2.8 (0.20)	2.7 (0.18)
ASR 19DH	0.70±0.01	13.0	8.0	5.2	9.2 (0.67)	7.0 (0.5)	5.6 (0.4)	4.7 (0.33)	4.1 (0.29)	3.6 (0.25)	3.2 (0.22)	2.9 (0.20)	2.8 (0.18)
Mix 9 <sup>(i)</sup>	1.25±0.02	11.8	5.4	6.5	8.3 (0.67)	6.3 (0.5)	5.4 (0.4)	4.3 (0.33)	3.6 (0.29)	3.2 (0.25)	3.0 (0.22)	2.7 (0.20)	2.2 (0.18)
Mix 10 <sup>(j)</sup>	0.83±0.02	12.3	7.0	5.5	8.6 (0.67)	6.6 (0.5)	5.4 (0.4)	4.5 (0.33)	4.0 (0.29)	3.5 (0.25)	3.0 (0.22)	3.1 (0.20)	2.6 (0.18)

Temperature is 298 K.

<sup>(1)</sup>Electrical conductivity in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>(2)</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water. <sup>(3)</sup> $b$  is the coefficients of the linear regression—see Eq. (3). <sup>(4)</sup> $m_{Na^+}^{(4)}$  is the initial molality of sodium bicarbonate. <sup>(5)</sup>Excess conductivity (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>(a)</sup>Mix 1, obtained by mixing ASR 11CH, ASR 17CH, ASR 30CH; <sup>(b)</sup>Mix 2, obtained by mixing ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; <sup>(c)</sup>Mix 3, obtained by mixing ASR 14CH, ASR 3CH; <sup>(d)</sup>Mix 4, obtained by mixing ASR 20CH, ASR 16CH; <sup>(e)</sup>Mix 5, obtained by mixing W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; <sup>(f)</sup>Mix 6, obtained by mixing W 30CH, W 3CH, ASR 30CH; <sup>(g)</sup>Mix 7, obtained by mixing W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 6CH, W 6CH, ASR 24CH, ASR 12CH; <sup>(h)</sup>Mix 8, obtained by mixing AM 6CH, AM 10CH; <sup>(i)</sup>Mix 9, obtained by mixing ASR 12CH, ASR 9CH; <sup>(j)</sup>Mix 10, obtained by mixing ASR 9DH, ASR 19DH.

Before measuring the conductivity of the sample, the cell had to be calibrated by determining the cell constant  $K$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). The specific conductivity,  $\chi$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), was then given by the product of the cell constant and the conductivity of the solution. For a chosen conductivity measuring cell, the cell constant was determined by measuring the conductivity of a KCl solution with a specific conductivity that was known with great accuracy for several concentrations and temperatures. All the values of conductivity were temperature corrected to 25 °C, using a pre-stored temperature compensation for pure water.

### 2.3. Analytical determination of impurities

Care was taken to account for impurities released by the glass containers, which can affect the measurements of electrical conductivity. In fact sodium bicarbonate can derive from the alkaline oxides in the glass of the containers. Sodium concentration was determined by the spectroscopic method of atomic absorption using a Spectra A Varian instrument. Before measuring the samples, a calibration curve is necessary, obtained using standard solutions. To prepare the standard solutions, NaCl has been dissolved in water and diluted to 1 L to obtain 1000  $\mu\text{g/mL}$  Na. The working conditions are as follows: lamp current: 5 mA; fuel: acetylene; support: air; flame stoichiometry: oxidizing. The used wavelength depends on the concentration range of sodium. For our samples, the wavelength of 589.6 nm has been used. Sodium is partially ionized in the air-acetylene flame. To suppress the ionization, some potassium chloride solution has been added to produce a final concentration of 2000  $\mu\text{g/mL}$  in all solutions, including the blank. The concentrations of impurities are of the order of magnitude of several ppm.

### 3. Results

A systematic experimental study has been conducted, to determine the specific electrical conductivities of “serially diluted and agitated solutions”, or SDA for short, prepared according to the procedure described in Section 2.1 and of several solutions derived from them through simple dilution with twice distilled water (i.e. without succussion). The latter solutions were obtained diluting in the ratios from 1:1 to 1:10. The resulting measurements put in evidence that the specific conductivity is linearly correlated to the dilution ratio, regardless of the dilution procedure (successive dilutions or dilutions starting from the same initial sample).

Table 1 reports the degree of dilution with succussion of the SDA (CH); the nature of the active principle (A.P.); the initial specific conductivity,  $\chi_i$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); the initial molality of sodium bicarbonate ( $m_{\text{Na}^+}^i$ ); the initial excess conductivity,  $\chi_i^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) i.e. the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied; the specific conductivity of the “simply” diluted solutions at the dilution ratio,  $\chi_r$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) where  $r = m_{\text{Na}^+}^i / m_{\text{Na}^+}^f$ ; the coefficients of the linear regression, see Eq. (3); and their errors. The actual initial concentration of sodium for all the studied samples was determined through atomic absorption measurements, while the sodium concentra-

tion in the “simply” diluted solutions was calculated on the basis of the dilution ratio,  $r$ .

Table 2 reports the degree of dilution with succussion of the SDA (CH) or, when different SDA where mixed (Mix), their names and CH; the initial specific conductivity,  $\chi_i$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); the initial molality of sodium bicarbonate ( $m_{\text{Na}^+}^i$ ); the initial excess conductivity,  $\chi_i^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); the specific conductivity of the “simply” diluted solutions at the dilution ratio,  $\chi_r$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) where  $r = m_{\text{Na}^+}^i / m_{\text{Na}^+}^f$ ; the coefficients of the linear regression, see Eq. (3); and their errors.

Table 3 reports the experimental conductivity of sodium bicarbonate, the molalities of the electrolyte and the values of the parameters and their errors for the linear regression. The experimental data show the linear trend of the specific conductivity of sodium bicarbonate,  $\chi_{\text{chem}}$ , vs. the sodium molality,  $m_{\text{Na}^+}$ :  $\chi_{\text{chem}} = c + am_{\text{Na}^+}$ , where:  $c = 0.29 \pm 0.17$  and  $a = 0.932 \pm 0.003$ .

Table 3  
Electrical conductivity for solutions of sodium bicarbonate,  $\text{NaHCO}_3$ , at 298K

System		$\chi^{(a)}$	
H <sub>2</sub> O bid		1.2±0.1 <sup>(b)</sup>	
m NaHCO <sub>3</sub> (×10 <sup>5</sup> )	$\chi^c$	m NaHCO <sub>3</sub> (×10 <sup>5</sup> )	$\chi^{(c)}$
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

<sup>(a)</sup>Electrical conductivity of water in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . <sup>(b)</sup>Average and standard deviation determined using 60 experimental measurement of water. <sup>(c)</sup>Electrical conductivity of sodium bicarbonate in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ .

Table 4  
Excess conductivity ( $\chi^E$ ) of “serially diluted and agitated solutions” (SDA) and of the samples obtained from them through simple dilution at different dilution ratios ( $r$ ) measured at different times ( $t$ ). The samples are the same of Table 2

$T^{(1)}$	$\chi_{(r)}^E(2)$										
<i>Mix 1<sup>(a)</sup></i>											
0	8.5 (1)	3.6 (0.5)	2.3 (0.3)	2.2 (0.24)	1.5 (0.19)						
76	71.9 (1)	69.0 (0.5)	28.1 (0.3)	15.7 (0.24)	8.3 (0.19)						
<i>Mix 2<sup>(b)</sup></i>											
0	8.4 (1)	5.3 (0.5)	3.4 (0.3)	3.1 (0.24)	2.8 (0.19)	2.3 (0.12)					
49	9.7 (1)	14.0 (0.5)	14.6 (0.3)	9.6 (0.24)	7.3 (0.19)	2.8 (0.12)					
96	7.9 (1)	9.3 (0.5)	9.7 (0.3)	6.8 (0.24)	4.4 (0.19)	2.6 (0.12)					
<i>Mix 3<sup>(c)</sup></i>											
0	4.7 (1)	2.8 (0.5)	2.1 (0.3)	1.7 (0.24)	1.1 (0.19)	1.2 (0.12)					
45	3.4 (1)	3.4 (0.5)	2.6 (0.3)	2.3 (0.24)	2.8 (0.19)	0.5 (0.12)					
75	3.8 (1)	7.5 (0.5)	6.0 (0.3)	2.8 (0.24)	2.6 (0.19)	0.5 (0.12)					
94	12.4 (1)	14.1 (0.5)	10.78(3)	4.0 (0.24)	3.7 (0.19)	2.5 (0.12)					
<i>Mix 5<sup>(d)</sup></i>											
0	10.6 (1)	6.2 (0.5)	3.9 (0.3)	2.2 (0.24)	2.2 (0.19)	1.0 (0.08)					
50	6.5 (1)	10.2 (0.5)	9.1 (0.3)	3.2 (0.24)	3.3 (0.19)	2.0 (0.08)					
75	3.0 (1)	11.3 (0.5)	13.0 (0.3)	12.8 (0.24)	4.8 (0.19)	3.0 (0.08)					
<i>Mix 6<sup>(e)</sup></i>											
0	4.1 (1)	2.1 (0.5)	1.9 (0.3)	1.8 (0.24)	2.2 (0.19)	1.1 (0.11)					
45	4.3 (1)	2.4 (0.5)	1.9 (0.3)	0.9 (0.24)	1.9 (0.19)	1.3 (0.11)					
68	4.2 (1)	4.2 (0.5)	2.8 (0.3)	2.8 (0.24)	3.0 (0.19)	2.0 (0.11)					
<i>Mix 7<sup>(f)</sup></i>											
0	10.4 (1)	5.5 (0.5)	4.6 (0.3)	4.2 (0.25)	3.7 (0.2)	3.1 (0.17)	2.8 (0.14)	2.5 (0.1)	1.6 (0.08)		
15	29.5 (1)	15.5 (0.5)	11.5 (0.3)	8.4 (0.25)	7.9 (0.2)	5.8 (0.17)	4.0 (0.14)	3.1 (0.1)	2.7 (0.08)		
40	27.8 (1)	15.3 (0.5)	10.8 (0.3)	6.3 (0.25)	7.6 (0.2)	6.8 (0.17)	3.8 (0.14)	4.1 (0.1)	3.4 (0.08)		
60	32.8 (1)	20.7 (0.5)	15.0 (0.3)	7.2 (0.25)	8.6 (0.2)	9.0 (0.17)	7.4 (0.14)	4.8 (0.1)	3.4 (0.08)		
<i>2,4-D 9CH</i>											
0	7.2 (1)	3.1 (0.4)	1.8 (0.3)	1.0 (0.24)	1.2 (0.19)	0.5 (0.12)					
49	7.1 (1)	4.8 (0.4)	6.8 (0.3)	6.9 (0.24)	1.8 (0.19)	0.8 (0.12)					
69	7.7 (1)	8.3 (0.4)	7.3 (0.3)	9.1 (0.24)	2.2 (0.19)	0.9 (0.12)					
<i>W 30CH</i>											
0	4.4 (1)	2.5 (0.5)	1.9 (0.3)	1.2 (0.24)	1.2 (0.19)	0.9 (0.12)					
57	3.4 (1)	5.4 (0.5)	4.0 (0.3)	3.2 (0.24)	2.1 (0.19)	1.0 (0.12)					
77	4.4 (1)	6.2 (0.5)	4.7 (0.3)	4.1 (0.24)	3.2 (0.19)	1.8 (0.12)					

Temperature is 298 K.

<sup>(1)</sup>Time in days. <sup>(2)</sup>Excess conductivity (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>(a)</sup>Mix 1, obtained by mixing ASR 11CH, ASR 17CH, ASR 30CH; <sup>(b)</sup>Mix 2, obtained by mixing ASR 13DH, ASR 8DH, ASR 17CH, W 30CH, ASR 30CH; <sup>(c)</sup>Mix 3, obtained by mixing ASR 14CH, ASR 3CH; <sup>(d)</sup>Mix 5, obtained by mixing W 12CH, W 6CH, ASR 30CH, W 30CH, W 12CH, ASR 11CH, 2,4-D 9CH, W 30CH; <sup>(e)</sup>Mix 6, obtained by mixing W 30CH, W 3CH, ASR 30CH; <sup>(f)</sup>Mix 7, obtained by mixing W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 30CH, W 6CH, W 6CH, ASR 24CH, ASR 12CH.

Table 4 accounts for the same samples of Table 2, when measuring the electrical conductivity of different simple dilutions at different ages. In Table 4 reported are the excess conductivity values at different times. As shown in Table 4, the increase of the excess conductivities with time is remarkable. In most cases, the linear correlation between conductivity and sodium molalities is lost. The growth rate is specific to each sample.

#### 4. Discussions and conclusions

Let us consider a simple dilution process of a sample characterized by a given chemical composition of the solvent,  $m_{\text{Na}^+}^i$ , and a given excess conductivity,  $\chi_{i,r}^E$ . Let us suppose an

additive behaviour of two contributions to the specific conductivity: the “chemical” contribution of sodium bicarbonate and the “homeopathic” contribution due to the presence of dissipative structures [20], or aggregates of water molecules, that favour the hopping mechanism of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$ .

The conductivity  $\chi_{\text{exp}}$  for such a solution is then described by the following equation

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{chem}} + \chi_{\text{homeo}} = c + am_{\text{Na}^+}^f + b/m_{\text{homeo}}^f, \quad (1)$$

where  $c=0.29\pm 0.17$  and  $a=0.932\pm 0.003$  are, respectively, the intercept and the slope of the experimental linear trend of the specific conductivity of sodium bicarbonate (see Table 3);  $b'$  is

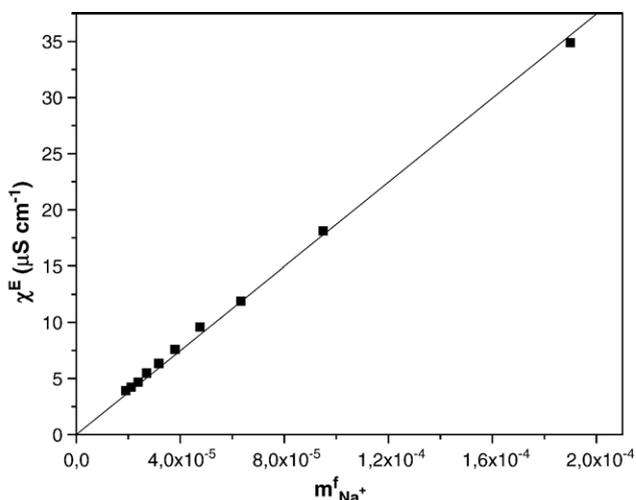


Fig. 1. Excess conductivity of W 30CH vs. the final concentration of sodium bicarbonate,  $b = 1.87 \pm 0.02$ .

related to the unknown behaviour of the dissipative structures;  $m_{\text{homeo}}^f$  is the unknown final concentration of the dissipative structures,  $m_{\text{Na}^+}^f$  is the final concentration ( $\text{mol kg}^{-1} \times 10^5$ ) of  $\text{NaHCO}_3$  after the simple dilution with twice distilled water at the dilution ratio  $r$ ;  $m_{\text{Na}^+}^f$  is related to  $m_{\text{Na}^+}^i$  through the dilution ratio  $r$ , by the relation:  $r = m_{\text{Na}^+}^f / m_{\text{Na}^+}^i$ , where  $m_{\text{Na}^+}^i$  is the initial concentration of sodium bicarbonate in the sample before the dilution procedure with water. The “homeopathic contribute” is supposed to come from the enhancement of the hopping mechanism of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  [21,22] due to the presence of molecular aggregates of water molecules [13–16,20]. Since it was not possible to know the value of  $m_{\text{homeo}}^f$  nor, obviously, the value of  $b'$ , we tried to link the homeopathic contribution to the dilution ratio via the final concentration of  $\text{Na}^+$ .

Experimentally, we found that  $\chi_{\text{exp}}^E$  is a linear function of  $m_{\text{Na}^+}^f$  as described by the following equation

$$\chi_{\text{exp}}^E = \chi_{\text{chem}} + \chi_{\text{homeo}} = c + am_{\text{Na}^+}^f + bm_{\text{Na}^+}^f, \quad (2)$$

where  $b$  is related to the unknown behaviour of the dissipative structures. The  $b$  values were determined interpolating the excess conductivity, since

$$\chi^E = \chi_{\text{exp}}^E - \chi_{\text{chem}} = bm_{\text{Na}^+}^f = bm_{\text{Na}^+}^i r. \quad (3)$$

All of the experimental data of the specific conductivity for the “simply” diluted solutions obey Eq. (3), as can be seen from Fig. 1. These experimental results form a very detailed picture. The values of the  $b$  coefficients provide useful information about the nature of the homeopathic solutions. It must be underlined that the  $b$  coefficients (see Eq. (3)) are of the same order of magnitude of 0.932, the slope of the linear trend of the conductivity of sodium bicarbonate as a function of its concentration. This fact means that the contribution of the dissipative structures to the whole conductivity is comparable to that of the electrolyte inside the solution, sodium bicarbonate, that is present in a finite concentration of  $5/70 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ .

Qualitatively, higher initial excess conductivities yield higher  $b$  values. Usually a high value of  $\chi^E$  is correlated to an high age of the sample; hence, we can say that  $b$  characterizes the homeopathic behaviour since its value increases with age. Probably an old sample is richer in dissipative structures and/or the latter are shaped to produce a higher contribution to the excess conductivity through the hopping mechanism (i.e. they are oblong). In other words, the  $b$  parameter of the simple dilution process is a new means to characterize the homeopathic systems.

Figs. 2 and 3 show the excess conductivity as a function of, respectively, time and dilution ratio. All samples exhibit a

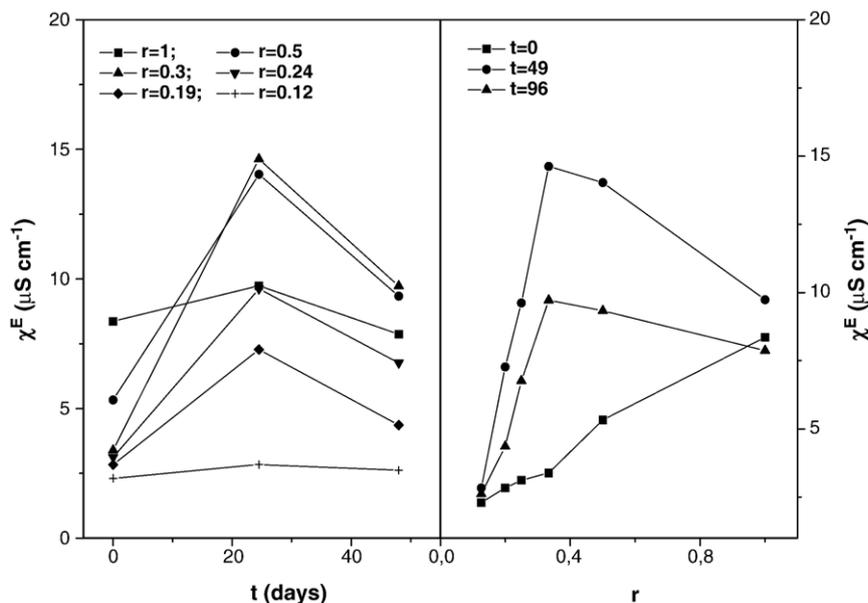


Fig. 2. Excess conductivity vs. time ( $t$ ) and dilution ratio ( $r$ ), respectively, for Mix 2 sample.

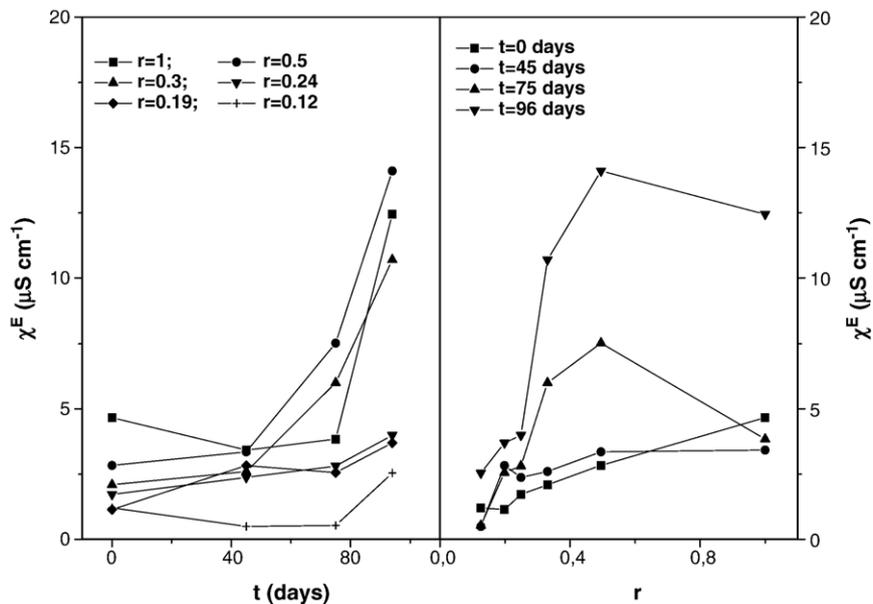


Fig. 3. Excess conductivity vs. time ( $t$ ) and dilution ratio ( $r$ ), respectively, for Mix 3 sample.

maximum in  $\chi$  vs.  $r$ , and a growth or a maximum in  $\chi$  vs. time. In the same figures we also report the temporal evolution of the samples which were not diluted. The aforementioned maximum in the excess conductivities is a very anomalous and intriguing phenomenon. It may be that the varied “environmental” conditions induce the dissipative structures to reduce their number or dimension or to change shape. Work is in progress to verify the consistency of this new phenomenon.

The experimental results regarding the temporal evolution of the conductivity of the simply diluted solutions confirm that these systems are far from equilibrium, and that the simple dilution is a “perturbation” that triggers a different evolution. In fact, the simply diluted solutions evolve in time very differently from the solutions not subject to the simple dilution process, and their evolution depends on the dilution ratio,  $r$  (see Figs. 2 and 3). We must remind that the variation of the specific conductivity is linked to the variation of the number and/or shape and/or dimension of water molecular aggregates, influencing the hopping mechanism of  $H^+$  and  $OH^-$  ions. If we suppose that SDA contain molecular aggregates of water (clusters or dissipative structures), then their number, dimension and shape would cause the variation of conductivity by affecting the hopping mechanism. The increase of conductivity with the age of the samples can then be explained with the hypothesis of an increase of the number or dimension of the clusters of the dissipative structures, or an improvement of their shape enhancing the hopping mechanism.

The experimental results obtained by the simple dilution of the SDA with twice distilled water underline an unknown and unexpected behaviour of these extremely diluted solutions. Such behaviour, classified as “constructive” because of the growth with time (ageing), does not fit into the framework of the thermodynamics of near equilibrium systems but is more akin to that of far from equilibrium systems. The experimental behaviour of the SDA is caused by the presence of aggregates of water molecules

dissolved in the solvent. In other words, we are in presence of “physical solutes” since the chemical composition of the whole system is the same as that of the solvent. For each sample, the  $b$  value, obtained through the mathematical treatment reported before, can be considered as a measure of the conductometric behaviour of the “physical solutes”. The physical solute could be stable, in the hypothesis of the attainment of an equilibrium condition, i.e. of a stable state of minimum energy (clusters), or unstable, in the hypothesis of formation of dissipative structures. The latter case would explain the experimental results. In fact, as time passes the dissipative structures increase their number or dimension or improve their shape. A linear configuration of water molecules should be the most effective at improving the hopping mechanism and the conductivity. Each of the discussed experimental results cannot be explained within the framework of classical thermodynamics, but instead within the framework of the thermodynamics of far from equilibrium systems, as confirmed by the time dependence of the physico-chemical parameters of the SDA and of the samples obtained through their simple dilution. This study confirms the peculiarity of SDA and that it is possible to rationalize all the surprising experimental results obtained in the last 10 years of work in this anomalous field of research.

### Acknowledgments

This work was financed by Regione Campania with funds for Non Conventional Medicines Cap.7100.

### References

- [1] O. Mishima, H.E. Stanley, *Nature* 392 (1998) 164.
- [2] Gianpietro Malessio, Giancarlo Franzese, Anna Skibinsky, Sergey V. Buldyrev, H. Eugene Stanley, *Phys. Rev., E* 71 (6-1) (2005) 061504/1.
- [3] H.J. Bakker, M.F. Kropman, A.W. Omta, *J. Phys., Condens. Matter* 17 (45) (2005) 3215.
- [4] G. Franzese, H.E. Stanley, *Condens. Matter* (2006) 1.

- [5] G.W. Robinson, C. Hee Cho, G.I. Gellene, *J. Phys. Chem., B* 104 (2000) 7179.
- [6] S. Woutersen, U. Emmerichs, H.J. Bakker, *Science* 278 (1997) 658.
- [7] S. Woutersen, H.J. Bakker, *Nature* 402 (1999) 507.
- [8] T.A. Babushkina, T.P. Klimova, I.A. Yamskov, V.P. Yamskova, *J. Mol. Liq.* 122 (2005) 84.
- [9] V.I. Lobyshev, R.E. Shikhliinskaya, B.D. Ryzhikov, *J. Mol. Liq.* 82 (1999) 73.
- [10] L. Rey, *Physica, A* 323 (2003) 67.
- [11] V. Elia, M. Niccoli, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 879 (1999) 241.
- [12] V. Elia, M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 61 (2000) 527.
- [13] V. Elia, M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (2004) 815.
- [14] V. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, E. Ventimiglia, *J. Therm. Anal. Calorim.* 78 (2004) 331.
- [15] V. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, *J. Solution Chem.* 34 (2005) 947.
- [16] V. Elia, L. Elia, P. Cacace, E. Napoli, M. Niccoli, F. Savarese, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (2) (2006) 317.
- [17] V. Elia, L. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, F. Savarese, *J. Mol. Liq.* (in press).
- [18] V.I. Lobyshev, A.B. Solovey, N.A. Bulienkov, *J. Mol. Liq.* 106 (2003) 277.
- [19] S. Samal, K.E. Geckeler, *Chem. Commun.* (2001) 2224.
- [20] G. Nicolis, in: P. Davies (Ed.), *The New Physics*, Cambridge University Press, New York, 1989.
- [21] C.J.T. de Grotthus, *Ann. Chim.* LVIII 58 (1806) 54.
- [22] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6003.
- [23] S. Hahnemann, *Organon of Medicine*, 6th edn., B. Jain Publishers, New Delhi, 1985.

# Interaction of “extremely diluted solutions” with aqueous solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide

## A calorimetric study at 298 K

V. Elia <sup>a,\*</sup>, L. Elia <sup>b</sup>, M. Marchese <sup>a</sup>, M. Montanino <sup>a</sup>, E. Napoli <sup>a</sup>,  
M. Niccoli <sup>a</sup>, L. Nonatelli <sup>a</sup>, F. Savarese <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry University “Federico II” of Naples, Complesso Universitario Monte S. Angelo, via Cintia 80126, Naples, Italy

<sup>b</sup> Department of Physics, University “Federico II” of Naples, Via Coroglio 156, 80126, Naples, Italy

Received 19 January 2006; accepted 30 March 2006  
Available online 24 July 2006

### Abstract

The “extremely diluted solutions” (EDS) have revealed a really intriguing behaviour, characterized by multiple independent variables. Because of their behaviour, EDS can be described as far-from-equilibrium systems, capable of auto-organizing as a consequence of little perturbations.

We measured the heats of mixing of basic and acid solutions with such EDS and their electrical conductivity, comparing with the analogous heats of mixing and electrical conductivity of the untreated solvent.

In particular, calorimetric titrations have been performed with NaOH or HCl solutions at various concentrations. Plots of the excess heat as a function of the concentration of titrant reveal differences and similarities between the two. By analysing these plots we were able to formulate new hypotheses about the supramolecular organization of the solvent water, when subject to mechanical perturbations stemming from the EDS preparation protocol, that is comprised of an iterative process of successive dilutions and succussions.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** EDS; Extremely diluted solutions; Complex systems; Water; Calorimetric titration

### 1. Introduction

The experimental work here reported deals with the problem area of the “extremely diluted solutions”, and was prompted by some recent scientific papers on the properties of water [1–11]. These solutions are peculiar because of their preparation technique [12–19]: by the term “extremely diluted solutions” (EDS), we mean solutions in which a substance has been diluted through a special process of successive dilutions and succussions. The latter are violent vertical shakings in between each dilution step. Through the iterated dilutions the concentration of the solute becomes negligible in a few steps. It is therefore reasonable to expect the physico-chemical properties of such dilutions to be identical to those of the solvent used.

In previous papers [12–18] EDS have been the object of several kinds of measurements, among which the calorimetric and conductivity measures stood out as the most useful in order to describe these solutions. We measured the heats of mixing of basic and acid solutions with the EDS and their electrical conductivity, comparing with the analogous heats of mixing and electrical conductivity of the solvent. Some relevant exothermic excess heats of mixing were found, as well as higher electrical conductivities, than those of the untreated solvent. Based on those calorimetric and conductometric measurements it was hypothesized that this particular preparation technique could lead to an alteration of the “structure” of the solvent.

The obtained results show that every preparation is characterized by numerous factors: nature of solute, degree of dilution, presence of electrolytes [14], number of strokes during succussion and especially the age of the samples [14–18]. All of these factors, including the storage conditions and preparation technique, act organically making the EDS a tough subject

\* Corresponding author.

E-mail address: [elia@chemistry.unina.it](mailto:elia@chemistry.unina.it) (V. Elia).

Table 1  
Thermodynamic and transport properties for extremely diluted solutions of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in NaHCO<sub>3</sub> or H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> solvent, at 298 K

System	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOH a}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E NaOHb}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HClc}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{E HCl d}}$	$\chi^{\text{e}}$	$\chi^{\text{E f}}$
H <sub>2</sub> O	1.05±0.05 <sup>g</sup>		0.42±0.03 <sup>h</sup>		1.2±0.1 <sup>i</sup>	
2,4-D 6 CH <sup>1</sup>	1.80	0.78	0.31	0.06	7.6	2.6
2,4-D 9 CH <sup>1</sup>	1.60	0.58	0.37	0.12	7.2	2.2
2,4-D 12 CH <sup>1j</sup>	1.40	0.38	0.31	0.06	6.7	1.7
2,4-D 4 CH <sup>2</sup>	1.40	0.42	0.37	0.12	9.2	4.2
2,4-D 7 CH <sup>2</sup>	2.10	1.08	0.46	0.22	6.9	1.9
2,4-D 8 CH <sup>2</sup>	1.35	0.33	0.27	0.03	6.1	1.1
2,4-D 9 CH <sup>2</sup>	1.59	0.57	0.40	0.16	7.2	2.2
2,4-D 12 CH <sup>2j</sup>	3.90	2.90	1.10	0.83	22.7	17.7
2,4-D 6 CH <sup>k1</sup>	1.50	0.80	0.05	0.05	1.5	0.5
2,4-D 9 CH <sup>k1</sup>	1.30	0.60	0.10	0.10	1.7	0.7
2,4-D 12 CH <sup>k1</sup>	2.50	1.80	0.15	0.15	2.9	1.9
2,4-D 4 CH <sup>l1</sup>	6.40	3.50	1.70	1.45	33.5	20.0
2,4-D 6 CH <sup>l1</sup>	2.44	1.40	0.58	0.34	12.9	7.9
2,4-D 8 CH <sup>m1</sup>	2.04	1.90	0.27	0.27	7.5	6.5
2,4-D 4 CH <sup>m1</sup>	2.67	2.00	0.50	0.50	14.6	13.6
2,4-D 8 CH <sup>m2</sup>	1.33	0.63	0.15	0.15	10.2	9.2
2,4-D 9 CH <sup>m2</sup>	1.97	1.30	0.25	0.25	5.6	4.6

<sup>a</sup> Heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with NaOH 0.01 m.

<sup>b</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with NaOH 0.01 m.

<sup>c</sup> Heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with HCl 0.01 m.

<sup>d</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> with HCl 0.01 m.

<sup>e</sup> Electrical conductivity in μS cm<sup>-1</sup>.

<sup>f</sup> Excess conductivity in μS cm<sup>-1</sup>.

<sup>g</sup> Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of NaOH 0.01 m with water.

<sup>h</sup> Average and standard deviation determined using 60 experimental heats of mixing of HCl 0.01 m with water.

<sup>i</sup> Average and standard deviation determined using 60 experimental measurement of water.

<sup>j</sup> Samples with an age of 1000 days. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples<sup>1</sup> are prepared in 50 mL, while samples<sup>2</sup> in 250 mL.

<sup>k</sup> Samples with an age of 1000 days. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples<sup>1</sup> are prepared in 50 mL.

<sup>l</sup> Samples with an age of 1500 days. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples<sup>1</sup> are prepared in 50 mL.

<sup>m</sup> Samples with an age of 1500 days. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion. Samples<sup>1</sup> are prepared in 50 mL, while samples<sup>2</sup> in 250 mL.

to study. Their behaviour seems characteristic of a complex system, in far-from-equilibrium conditions.

Similar conclusions were met by a recent paper, whose authors state that, as a result of perturbations due to very low concentrations and electromagnetic fields, water and aqueous solutions can evolve as complex systems, capable of auto-organizing by producing long-scale realignments [8].

The EDS exhibit a peculiar distribution of the heats of mixing,  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$  (J kg<sup>-1</sup>), and excess conductivity,  $\chi^{\text{E}}$  (μS cm<sup>-1</sup>), characterized by a monotonic growth as a function of the age of the samples [17,18]. Such a distribution is a further evidence that the EDS are complex systems, influenced by numerous factors. Our systematic study underlines the key factors affecting the solutions under examination: nature of solute, degree of dilution, presence of electrolytes, succussion and time [17,18]. All of the aforementioned parameters contribute to the complexity of the EDS and their distribution of values. Quantitatively, the most important factor is time. In order to study the influence of the other factors we employed four preparations, in which we varied the nature of the solvent used for the dilutions as well as the volumes of the solutions (250 mL and 50 mL), while keeping the same active principle. On those four preparations we carried out

conductometric measures and calorimetric titrations with sodium hydroxide and hydrochloric acid.

## 2. Experimental

### 2.1. Procedures

The EDS studied were prepared according to the procedure mentioned beforehand [12–18]. For a centesimal dilution, the starting point was a 1% in mass solution [19]; for example, to prepare a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) solution, 1 g of 2,4-D was added to 99 g of solvent. After the mechanical treatment, plain “dynamization”, the solution so obtained is called “1 centesimal hahnemannian” or 1 CH in short, and the name of the solution begins with the name or formula of the solute, or a simple abbreviation of it. So in the preceding example, 2,4-D 1 CH was obtained. In order to prepare the 2 centesimal hahnemannian (2,4-D 2 CH), 1 g of the 1 CH solution was added to 99 g of solvent, and the resulting solution was “dynamized”. The process of “dynamization” consists of a violent shaking (succussion) of the solution by means of a mechanical apparatus (DYNA HV 1 by Debofar N.V.S.A. Belgium). The dilution and

succussion steps were iterated until the desired degree of dilution was met.

For all four preparations the same active principle was employed: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, labelled 2,4-D. Succussion was performed at a constant frequency, 0.83 Hz, and constant number of strokes, 100, across all the experiments.

Instead, both the volumes on which succussion was performed (250 mL and 50 mL) and the nature of the solvent employed varied with each preparation. In particular, two sets of solutions (from 4 CH to 12 CH) were prepared with a solution of  $\text{NaHCO}_3 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) as solvent, while the other two sets (again from 4 CH to 12 CH) were prepared using a solution of  $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) as solvent.

## 2.2. Methods

The EDS were studied by means of two experimental techniques: mixing-flow microcalorimetry and electrical conductivity. The heats of mixing were monitored using a Thermal Activity Monitor (TAM) model 2227, by Thermometric (Sweden), equipped with a flow mixing vessel. A P3 peristaltic pump from Pharmacia transmits the solutions into the calorimeter through Teflon tubes. The exact experimental procedure is detailed in previous papers [12–14,20–24]. The value of the mixing heat,  $Q_{\text{mix}}$ , was obtained using the following formula

$$Q_{\text{mix}}(m_x^i, m_y^i \rightarrow m_x^f, m_y^f) = (dQ/dt)/P_w \quad (1)$$

Where  $dQ/dt$  is the heat flux (W),  $P_w$  is the total mass flow-rate of the solvent ( $\text{kg s}^{-1}$ ) and  $m_x^i, m_y^i$  and  $m_x^f, m_y^f$  are the initial and final molalities.  $Q_{\text{mix}}$  is given in  $\text{J kg}^{-1}$  of solvent in the final solution. We determined the heats of mixing of probe solutions with the EDS, and found an excess heat of mixing in about the totality of the studied samples. The excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^E$ , is defined as the heat of mixing of the probe solution with the EDS,  $Q_{\text{mix}}$ , minus the heat of mixing of the same probe solution when mixed with the untreated solvent, having the same contents of chemical impurities [15].

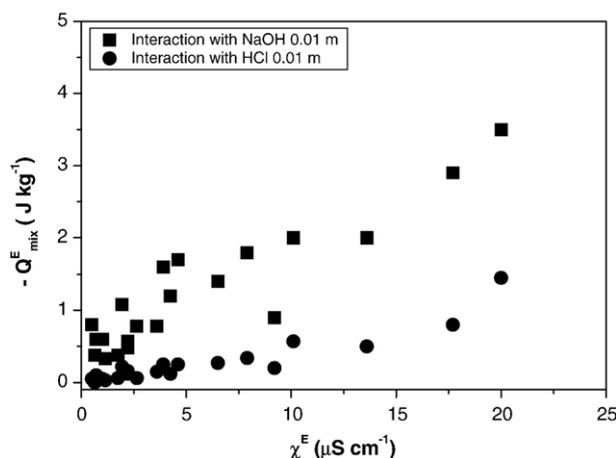


Fig. 1. Excess heat of mixing [ $Q_{\text{mix}}^E$  NaOH (■),  $Q_{\text{mix}}^E$  HCl (●)] vs. excess conductivity.

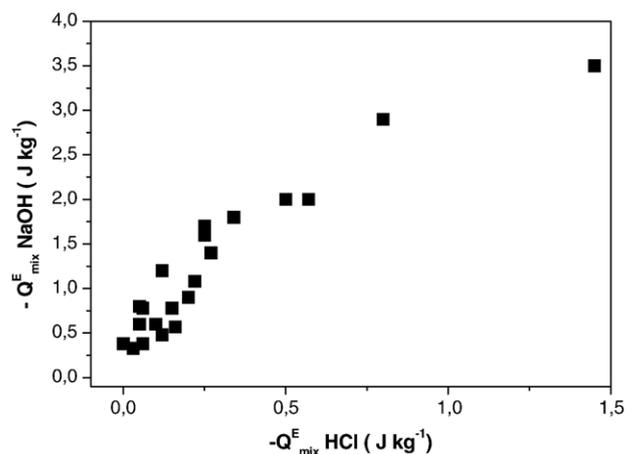


Fig. 2. Excess heat of mixing with NaOH 0.01 m,  $Q_{\text{mix}}^E$  NaOH, is reported vs. excess heat of mixing with HCl 0.01 m,  $Q_{\text{mix}}^E$  HCl.

Aqueous solutions of NaOH or HCl at different concentrations were used as probe solutions.

Systematic measures of electrical conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) were performed on the EDS. Conductivity data were collected with a YSI conductivity instrument, model 3200, using a cell with a cell constant =  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . The cell constant was periodically measured, using a standard KCl solution. We define the excess conductivity,  $\chi^E$ , as the conductivity of the EDS,  $\chi$ , minus the conductivity of the untreated solvent,  $\chi_w$  [15].

## 3. Results

Table 1 reports: active principle; degree of dilution; heats of mixing  $Q_{\text{mix}}$  NaOH ( $\text{J kg}^{-1}$ ) and excess heats of mixing  $Q_{\text{mix}}^E$  NaOH ( $\text{J kg}^{-1}$ );  $Q_{\text{mix}}$  HCl ( $\text{J kg}^{-1}$ ); and  $Q_{\text{mix}}^E$  HCl ( $\text{J kg}^{-1}$ ); conductivity  $\chi$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ); and excess conductivity  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).

We determined the heat of mixing and excess heats of mixing of the EDS with solutions 0.01 m of NaOH and 0.01 m of HCl. The excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^E$ , is defined as the heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}$ , of sodium hydroxide with the EDS, minus the heat of mixing of the same NaOH when mixed with the untreated solvent. It follows that the chemical contributions due to  $\text{CO}_2$  and sodium bicarbonates or silicic acid are elided and do not affect the value of  $Q_{\text{mix}}^E$ . On the same EDS we measured the electric conductivity. Similarly to the previous case, we define the excess conductivity,  $\chi^E$ , as the conductivity,  $\chi$ , of the EDS minus the conductivity,  $\chi_w$ , of the untreated solvent. The chemical contributions due to  $\text{CO}_2$  and sodium bicarbonate are elided in this case too.

The concentration of sodium bicarbonate and silicic acid in the EDS has been determined through analytical measurements in function of the age of the samples. Sodium bicarbonate and silicic acid can derive also from the alkaline release of oxides and silica from the glass of the containers. The actual concentration of sodium was determined through atomic absorbance measures, and the silicic acid concentration by measuring the UV absorption of complexes with ammonium molybdate.

As Figs. 1 and 2 show, EDS exhibit an excess heat when mixed with NaOH or HCl, but the entity of the excess greatly

Table 2  
Calorimetric titrations of extremely diluted solutions of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in NaHCO<sub>3</sub> solvent or in H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> with NaOH or HCl solutions, at 298 K

$m_{\text{HCL}}^{\text{a}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HClb}}$ (2,4-D 8 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HClc}}$ (2,4-D 10 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl d}}$ (2,4-D 12 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl e}}$ (2,4-D 9 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl f}}$ (2,4-D 6 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl g}}$ (2,4-D 9 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl h}}$ (2,4-D 11 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{HCl i}}$ (2,4-D 12 CH)
$5.0 \cdot 10^{-6}$	0	0						
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0	0						
$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.20						
$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.27	0.23						
$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.27	0.23						
$9.7 \cdot 10^{-3}$	0.27	0.23						
$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.27	0.23						
$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.27	0.23						
$6.7 \cdot 10^{-2}$	0.27	0.23						
$1.6 \cdot 10^{-4}$			0.10	0.16				
$4.9 \cdot 10^{-4}$			0.10	0.16				
$9.1 \cdot 10^{-4}$			0.10	0.16				
$1.8 \cdot 10^{-3}$			0.10	0.16				
$4.6 \cdot 10^{-3}$			0.10	0.16				
$9.5 \cdot 10^{-3}$			0.10	0.16				
$5.0 \cdot 10^{-6}$					0	0	0	0
$1.0 \cdot 10^{-5}$					0	0	0	0
$3.0 \cdot 10^{-5}$					0.03	0.04	0.03	0.05
$4.0 \cdot 10^{-5}$					0.03	0.04	0.03	0.05
$5.2 \cdot 10^{-5}$					0.03	0.04	0.03	0.05
$3.6 \cdot 10^{-4}$					0.03	0.04	0.03	0.05
$7.5 \cdot 10^{-4}$					0.03	0.04	0.03	0.05
$m_{\text{NaOH}}^{\text{a}}$	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHb}}$ (2,4-D 8 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHc}}$ (2,4-D 10 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHd}}$ (2,4-D 12 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHe}}$ (2,4-D 9 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHf}}$ (2,4-D 6 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHg}}$ (2,4-D 9 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHh}}$ (2,4-D 11 CH)	$-Q_{\text{mix}}^{\text{NaOHi}}$ (2,4-D 12 CH)
$2.9 \cdot 10^{-4}$		0.34						
$6.9 \cdot 10^{-4}$		0.64						
$1.3 \cdot 10^{-3}$		0.80						
$3.1 \cdot 10^{-3}$		0.93						
$5.6 \cdot 10^{-3}$		1.02						
$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.81	1.04	0.25	0.38	0.07	0.09	0.08	0.11

<sup>a</sup> Molality of probe solutions (mol kg<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 8 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>c</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 10 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>d</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 12 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>e</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 9 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>f</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 6 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>g</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 9 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>h</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 11 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

<sup>i</sup> Excess heat of mixing in J (kg of solvent in final solution)<sup>-1</sup> of 2,4-D 12 CH. Active principle: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Solvent: aqueous solution of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 5 · 10<sup>-5</sup> M. Dynamization method: succussion.

differs. Both probes give rise to an exothermic excess, correlated with the excess conductivity.

Table 2 reports the concentrations of hydrochloric acid and sodium hydroxide employed in the calorimetric titrations, in the range 5 · 10<sup>-6</sup> m ÷ 5 · 10<sup>-2</sup> m (mol kg<sup>-1</sup>), that produce excess heats of mixing with the EDS in some cases for the various dilutions used (6, 8, 9, 10, 12 CH). It can be noted that HCl titrations give rise to a small and constant excess across the whole concentration range explored. As an example, take Fig. 3,

relative to a titration of 2,4-D 10 CH with NaOH and HCl, where the difference of interaction with the two probes is evident.

#### 4. Discussion and conclusions

A large number of thermodynamic and transport measurements were conducted on “extremely diluted solutions”. In order to explain the observed behaviour we were forced to focus our

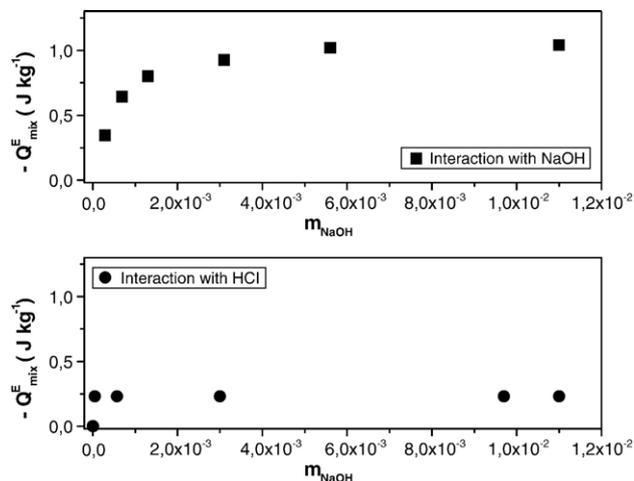


Fig. 3. Calorimetric titration curves. The values of  $Q^E_{\text{mix}} \text{ NaOH}$  (■) and  $Q^E_{\text{mix}} \text{ HCl}$  (●) are reported vs. the molality of the probe solutions.

attention on the solvent and, in particular, on possible physico-chemical changes induced by the preparation procedure. The set of calorimetric and conductometric measures suggests that the EDS need to be described as complex systems in a far-from-equilibrium condition. That is due to the great number of variables affecting them, and their capability to evolve towards more organized supramolecular states, when prompted by small perturbations [25].

As we underlined in previous papers [14–18], EDS are affected by many factors, even if not all equally relevant in determining the final physico-chemical behaviour. Time is surely the most influential factor as far as thermodynamic data are concerned [17,18]. The other parameters all contribute to the richness of behaviour, to the extent that we are not currently able to predict in an effective manner the evolutions of the diverse samples. Within such richness fortunately lie some behaviours that are reproducible on a qualitative level: the values of the heat of mixing,  $Q^E_{\text{mix}}$ , and excess conductivity,  $\chi^E$ , grow as samples get older; the excess electrical conductivity was found to be correlated to the excess heat of mixing with NaOH 0.01 m. The underlined correlation is linear, with a slope growing with the samples age [17,18]. These facts provide an important support in understanding the nature of the described phenomena, showing that successive dilutions and succussions can permanently alter the physico-chemical properties of the aqueous solvent, by an amount that depends on the age of the samples.

To gain a better insight into the EDS behaviour our calorimetric and conductometric study protracted for several years. Since the thermodynamic parameters grow with the age of the samples, that has put us in a favourable condition. We were in fact able to study solutions about 1200 days old. As can be seen from Table 1 and Fig. 1, all of the samples lie on two lines, that express the correlation between excess conductivity and excess heat in mixing with NaOH and HCl. No alterations of that behaviour were found when changing the solvent employed to make the dilutions ( $\text{NaHCO}_3$  or  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) or when changing the succussed volume (250 or 50 mL).

The calorimetric behaviour of the EDS can be explained on the basis of the following interpretation: the preparation procedure,

consisting of successive dilutions and succussions, elicits the formation of molecular aggregates, characterized by a growth of the number or energy of hydrogen bonds. The increase of pH when mixing with NaOH solutions would induce a reduction, or a disruption, of the water molecule aggregates. Such a reduction or disruption would account for part of the measured thermal excess. A further contribution could come from a favourable interaction of a certain number of aggregates with  $\text{Na}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions. Although it is also clear that these systems are too complicated to be able to tell each contribution apart just yet.

Some measures of the heat of mixing with sodium hydroxide at various concentrations were also performed on the studied samples. In previous papers we showed a trend common to all the calorimetric titrations involving NaOH [12]. A calorimetric titration implies the determination of  $Q^E_{\text{mix}}$  as solutions of NaOH are mixed with the samples under examination. When increasing the concentration of the NaOH solutions (from  $2 \cdot 10^{-4}$  to  $1 \cdot 10^{-2}$  m), the detected heats of mixing increase too, until the concentration of NaOH reaches about  $5 \cdot 10^{-3}$  m (see Fig. 3). At concentrations higher than that, the excess heat stays constant.

As anticipated in previous articles, the EDS exhibit an excess heat of mixing with both acids and bases [12]. So we extended our systematic study to the interaction with hydrochloric acid too, at different concentrations. Such interaction gave rise to some differences as well as some similarities with respect to the behaviour found when making use of NaOH. Similarly to the mixing with sodium hydroxide ( $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ ), the values of  $Q^E_{\text{mix}} \text{ HCl}$  characterizing the interaction with HCl ( $0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ ) were found to be correlated to the excess conductivity. The excess heats of mixing with NaOH 0.01 m and with HCl 0.01 m are reported in Fig. 1. The values relative to HCl are of smaller entity. In fact in Fig. 2 the slope of the line  $Q^E_{\text{mix}} \text{ NaOH}$  as a function of  $Q^E_{\text{mix}} \text{ HCl}$  is significantly greater than 1 (about 3.2).

Some further information came from comparing the titrations with NaOH and HCl reported in Fig. 3. The interaction with NaOH produced a typical plateau like curve for the excess heat, whilst the  $Q^E_{\text{mix}} \text{ HCl}$  values were small and constant, in almost the whole concentration range explored, while they were null for

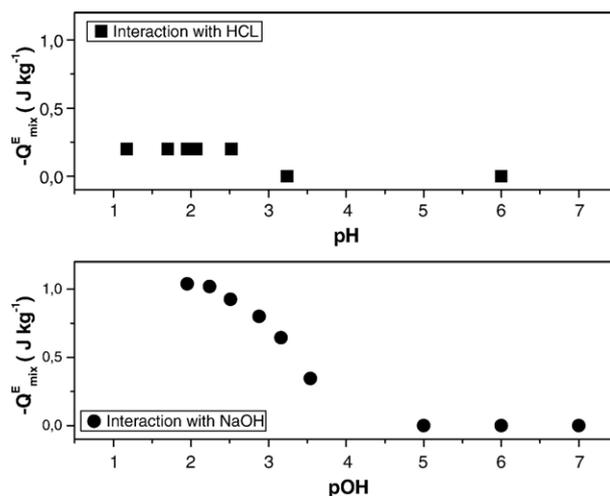


Fig. 4. The values of  $Q^E_{\text{mix}} \text{ NaOH}$  (■) and  $Q^E_{\text{mix}} \text{ HCl}$  (●) are reported vs. the pH (or pOH) of the probe solutions.

concentrations below  $1 \cdot 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup>. Calorimetric titrations carried out on seven additional EDS all follow the same trend.

In order to explain the excess heat of mixing we can invoke the effect of the destructured hydration spheres of hydrophilic solutes [20]. We suppose that the hydration sphere of water molecule aggregates is less ordered than that of the solvent, while the aggregates are more ordered. In the mixing process with NaOH, the aggregates, and obviously their hydration spheres, are disrupted by the increase of pH, producing two opposite contributions. The net result is an exothermic effect.

As for the mixing with hydrochloric acid, the excess heats are always exothermic, but small or close to zero. The hypothesis is that, when mixing with HCl, the two contributions coming from the disruption of the aggregates and their destructured hydration spheres, of opposite sign, would compensate more effectively. HCl could be a probe more capable of disrupting the supramolecular aggregates since, even at low concentrations, the pH variation would be sufficient to trigger the disruption. This interpretation is confirmed by the fact that the calorimetric titrations with HCl reach a plateau for much smaller concentration values than those with NaOH. On the other hand, the H<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions might be less effective in exploiting the interaction with aggregates, thus producing an overall less exothermic event.

Also very interesting is the  $Q_{\text{mix}}^E$  NaOH or HCl trend with respect to pH, reported in Fig. 4. The graph bears a striking similarity with the familiar two-state, pH-induced process of globular proteins denaturation. This fact backs the hypothesis of a disorder–order transition, induced by the addition of an acid or basic probe.

The obtained results enable us to treat the EDS as complex systems that, under the action of perturbations of various nature, are capable of assuming a structural organization characterized by a variation of the local order. After studying the interaction with probe solutions, we put forth the hypothesis of supramolecular aggregates with a destructured hydration spheres. Acids and bases would differ in their capability of interaction with such structures, thus producing different calorimetric titration curves.

## Acknowledgments

This work was financed by Regione Campania with funds for Non Conventional Medicines Cap.7100.

## References

- [1] H.E. Stanley, S.V. Budyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M.R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F.W. Starr, *Physica, A* 257 (1998) 213.
- [2] O. Mishima, H.E. Stanley, *Nature* 396 (1998) 329.
- [3] G.W. Robinson, C. Hee Cho, G.I. Gellene, *J. Phys. Chem., B* 104 (2000) 7179.
- [4] S. Wourtersen, U. Emmerichs, H.J. Bakker, *Science* 278 (1997) 658.
- [5] S. Woutersen, H.J. Bakker, *Nature* 402 (1999) 507.
- [6] J.K. Gregory, D.C. Clary, K. Liu, G. Brown, R.J. Saykally, *Science* 275 (1997) 814.
- [7] S.V. Shevkunov, A. Vegiri, *J. Chem. Phys.* 11 (1999) 9303.
- [8] V.I. Lobyshev, R.E. Shikhliinskaya, B.D. Ryzhikov, *J. Mol. Liq.* 82 (1999) 73.
- [9] S. Samal, K.E. Geckeler, *Chem. Commun.* (2001) 2224.
- [10] L. Rey, *Physica, A* 323 (2003) 67.
- [11] T.A. Babushkina, T.P. Klimova, I.A. Yamskov, V.P. Yamskova, *J. Mol. Liq.* 122 (2005) 84.
- [12] V. Elia, M. Niccoli, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 879 (1999) 241.
- [13] V. Elia, M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 61 (2000) 527.
- [14] V. Elia, M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (2004) 815.
- [15] V. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, *J. Therm. Anal. Calorim.* 78 (2004) 331.
- [16] V. Elia, S. Baiano, I. Duro, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, *Homeopathy* 93 (2004) 144.
- [17] V. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, *J. Solution Chem.* 34 (2005) 947.
- [18] V. Elia, L. Elia, P. Cacace, E. Napoli, M. Niccoli, F. Savarese, *J. Therm. Anal. Calor.* (in press).
- [19] S. Hahnemann, *Organon of Medicine*, 6th edn. B. Jain Publishers, New Delhi, 1985.
- [20] G. Castronuovo, V. Elia, F. Velleca, *Curr. Top. Solution Chem.* 2 (1997) 125.
- [21] W.G. McMillan Jr., J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 276.
- [22] H.L. Friedman, C.V. Krishnan, *J. Solution Chem.* 2 (1973) 119.
- [23] J.J. Kozac, W.S. Knight, W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 675.
- [24] K.S. Pitzer, J.M. Simonson, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3005.
- [25] G. Nicolis, *Physics of far-equilibrium systems and self-organisation*, in: P. Davies (Ed.), *The New Physics*, Cambridge University Press, New York, 1989.

# Conductometric and Calorimetric Studies of the Serially Diluted and Agitated Solutions. On the Combined Anomalous Effect of Time and Volume parameters.

P. Belon<sup>\*\*\*</sup>, V. Elia<sup>\*1</sup>, L. Elia<sup>\*\*</sup>, M. Montanino<sup>\*</sup>, E. Napoli<sup>\*</sup>, M. Niccoli<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Department of Chemistry University “Federico II” of Naples, Complesso Universitario di Monte S’ Angelo, via Cintia, 80126, Naples, Italy

<sup>\*\*</sup> Department of Physics, University “Federico II” of Naples, Via Coroglio 156, 80126, Naples, Italy

<sup>\*\*\*</sup> Boiron, 21 rue de la Liberation 60110 Sainte-Foy France

<sup>1</sup> Author for correspondence: E-mail: elia@chemistry.unina.it

## Abstract

We systematically analysed the experimental data related to the specific conductivities and heats in excess of several serially diluted and agitated solutions (SDA for short). For all of the analysed samples the excess conductivity,  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) and  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{JKg}^{-1}$ ), were found varying with time (1-2 years of ageing of the samples). After a given period of ageing, small volume samples exhibited a much higher excess than large volume ones. A careful numerical analysis of the results uncovered an extraordinary and unexpected correlation, of exponential kind, between the excess parameters and the volume of the solution in the container. The temporal evolution of these systems often reached a maximum. This fact led us to the conclusion that the temporal evolution of the physico-chemical parameters does not stem from the slow attainment of an equilibrium, an energetic minimum; on the contrary, these systems are far from equilibrium systems, *dissipative structures*, whose experimental behaviour is certainly due to the variation of the super-molecular structure of the solvent, water. The agitation phase during the preparation could be the trigger for the formation of dissipative structures and the emergence of the novel behaviour. We put forth a simple rationalizing hypothesis, consistent with the more general idea of water as a system capable of auto-organizing, when elicited by even small perturbations, and then able to sustain a far from equilibrium state dissipating energy of electromagnetic nature from the environment. (*Dissipative Structures*).

**Keywords:** SDA, homeopathic dilution, dissipative structures, Calorimetry and Conductometry.

## Introduction

Recent years have witnessed a renewed interest of researchers in studying the properties of water, that appear increasingly unexpected and hardly framed within the current theories [1-11]. Water constitutes a key element to the existence of all biological systems and behaves as a complex system, capable of auto-organizing as a consequence of small perturbations [12-13]. Some papers published in the last few years [14-21] involve a physico-chemical study of aqueous solutions obtained through an iterative process of successive dilutions and violent agitations in the vertical direction, called succussions, that produces “extremely diluted solutions” or SDA for short (serially

diluted and agitated solutions). The chemical composition of the solutions obtained through such a protocol is exactly that of the solvent used to dilute. It follows that the SDA should behave as a solution of the same chemical composition, at least from a physico-chemical point of view. Since the glass containers release alkaline oxides, it is also necessary to know the  $\text{Na}^+$  content of these solutions because the sodium oxide transitions towards sodium bicarbonate due to the interaction with the environmental  $\text{CO}_2$ . Other works also have dealt with the physico-chemical properties of aqueous solutions that underwent a series of dilutions [12-13, 22-23]. As a whole, those studies back up the concept of water as a complex system, led to auto-organization by perturbations of small entity (dilution, succussions, electromagnetic fields, etc.), with variations of the physico-chemical properties that can be either permanent, temporary or oscillating. In particular it has been shown that conductivity and heat of mixing with alkaline solutions are affected by time and volume in the same way. Prompted by the previous results, a new systematic study has been conducted, this time operating on known and constant volumes across the life of the samples.

## Experimental

### *Procedures*

A SDA is prepared by iterating two steps: dilution (centesimal or decimal) and “dynamization”, The process of “dynamization” consists of a violent agitation (succussion) of the solution by means of a mechanical apparatus, For a centesimal dilution, the starting point is a 1% in mass solution [24]; to prepare, for example, a Magnesium Muriaticum ( $\text{MgCl}_2$ , symbol MM) solution, 1 g of  $\text{MgCl}_2$  is added to 99 g of solvent. After the mechanical treatment, plain succussions, the solution so obtained is called “1 centesimal hahnemannian” or 1CH in short, and the solution is labelled with the name or formula of the solute, or a simple abbreviation of it, So in the previous example, MM 1CH is obtained, In order to prepare the 2 centesimal hahnemannian (MM 2CH), 1 g of the 1CH solution is added to 99 g of solvent, and the resulting solution is “dynamized”.

For a decimal dilution, the starting point is a 10% in mass solution; to prepare a Magnesium Muriaticum solution, 1 g of  $\text{MgCl}_2$  is added to 9 g of solvent. After the succussions, the solution is called “1 decimal hahnemannian” or MM 1DH in short. To prepare the 2 decimal hahnemannian (MM 2 DH), 1 g of the 1DH solution is added to 9 g of solvent, and the resulting solution is “dynamized”.

The employed SDA were supplied by Cemon (Italy) or prepared by us. After their preparation, in some cases, or many months later, each SDA was divided into several samples, varying in volume from several hundred ml to 1 ml, that were stored at room temperature. These samples were then tested at different ages, varying from several months to several years. For the smallest volumes, that were insufficient to carry out the experimental determination of the specific conductivity, we prepared several identical samples, then mixed them up to obtain a large enough volume just before performing the measurement. After the measurement, we subdivided the solution again into the original small volumes, to continue the ageing process.

Samples of 3 different solutes were prepared:

AA: Arsenicum Album ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ); AM: Arnica Montana (model tincture of perennial flower, from the Asteraceae family, in hydroalcolic solution); MM: Magnesium Muriaticum ( $\text{Mg Cl}_2$ ).

## Methods

### *Calorimetry*

The SDA were studied by means of two experimental techniques: mixing-flow microcalorimetry and electrical conductivity. The heats of mixing were monitored using a Thermal Activity Monitor (TAM) model 2227, by Thermometric (Sweden), equipped with a flow mixing vessel. A P3 peristaltic pump from Pharmacia conveyed the solutions into the calorimeter through Teflon tubes. The exact experimental procedure is detailed in previous papers [14-21]. The value of the mixing heat,  $Q_{\text{mix}}$ , was obtained using the following formula:

$$Q_{\text{mix}} (m_x^i, m_y^i \rightarrow m_x^f, m_y^f) = (dQ/dt)/P_w \quad (1)$$

Where  $dQ/dt$  is the heat flux (Watt),  $P_w$  is the total mass flow-rate of the solvent ( $\text{kg s}^{-1}$ ) and  $m_x^i$ ,  $m_y^i$  and  $m_x^f$ ,  $m_y^f$  are the initial and final molalities.  $Q_{\text{mix}}$  is given in  $\text{J kg}^{-1}$  of solvent in the final solution. We determined the heats of mixing of probe solutions with the SDA, and found an excess heat of mixing in about the totality of the studied samples. The excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^E$ , is defined as the heat of mixing of the probe solution with the SDA,  $Q_{\text{mix}}$ , minus the heat of mixing of the same probe solution when mixed with the untreated solvent, having the same contents of chemical impurities.

### *Conductivity measurements*

Systematic measurements of the specific conductivity were performed on the SDA, using a conductometer, YSI model 3200, employing a conductivity cell with constant equal to  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ . Before measuring the conductivity of the sample, the cell has to be calibrated by determining the cell constant  $K$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). The specific conductivity  $\chi$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), is then given by the product of the cell constant and the conductivity of the solution. For a given cell, the cell constant is determined by measuring the conductivity of a KCl solution with a specific conductivity that is known with great accuracy for several concentrations and temperatures. All the values of conductivity were temperature corrected to  $25^\circ\text{C}$ , using a pre-stored temperature compensation for pure water [25].

### *Analytical determination of impurities*

The sodium concentration was determined by the spectroscopic method of atomic absorption, using a Spectra A Varian instrument. Before measuring the samples, the necessary calibration curve was obtained using standard solutions. To prepare the standard solutions, NaCl has been dissolved in water and diluted to 1 litre to obtain  $1000 \mu\text{g/mL Na}$ . The working conditions were [26]: Lamp current: 5 mA; Fuel: acetylene; Support: air; Flame stoichiometry: oxidizing. The wavelength used, chosen on the basis of the concentration range of sodium, was of  $589.6 \text{ nm}$ . Sodium is partially ionised in the air-acetylene flame. To suppress the ionisation, some potassium chloride solution was added, to produce a final concentration of  $2000 \mu\text{g/mL}$  in every solution, including the blank.

## Results

A systematic experimental study has been conducted, to determine the specific electrical conductivities and the heats of mixing of “serially diluted and agitated solutions” (SDA), prepared according to the procedure described in the *Procedures* section. The resulting measures put in evidence a systematically higher specific conductivity and heats of mixing of the SDA with respect to the solvent i.e. an aqueous solution of the same chemical composition of the SDA studied. Because practically difficulties the measures of  $\chi$  and that of sodium concentration often are not simultaneously. To have the values of sodium concentration at the age of the sample in which we measure the conductivity, a program was utilized that linearly interpolates the sodium concentration between the previous and the successive values at our disposal. The conductivity of sodium bicarbonate as a function of the molarity,  $M$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), was experimentally determined and results as a linear trend  $\chi = 0.29 (\pm 0.17) + 0.932 (\pm 0.003)M$ ,  $R = 0.999$  [21].

Table 1 reports the conductometric experimental data: active principle, degree of dilution, volume of the SDA (ml) and (for each age of the samples) electrical conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).

Table 2 reports the conductometric and calorimetric data (the samples are the same of Table 1): excess conductivity  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) i.e. the difference between the conductivity of the “serially diluted and agitated solution” and that of an aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  of the same concentration of the SDA. The heats of mixing in excess  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ) i.e. the difference between the heat of mixing of the “serially diluted and agitated solution” and that of an aqueous solution of  $\text{NaHCO}_3$  of the same concentration of the SDA. For the data calorimetrici, the values are only relative to the last age of the samples.

Table 3 reports conductometric and calorimetric data: active principle, degree of dilution, volume of the SDA (ml), heats of mixing in excess  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ) and, for each age of the samples, the electrical conductivity and excess conductivity,  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Also in this Table, the calorimetric data has been measured only to the last age of the samples. The actual concentration of sodium was determined through atomic absorption measures.

Since the calorimetric measures are destructive, they have only been effected at the end of the program of conductometric measures.

Fig.1 is about two SDA that were partitioned in several smaller volumes immediately after the preparation, and shows how the excess conductivities of the different volumes evolve through time when they were created at time zero. As it can be seen, the smaller volumes increase their conductivity more rapidly than larger ones. Fig.2 represents the behaviour of two “old” sample, initially aged with a large volume (200 ml), then subdivided into different smaller volumes after several months from its preparation, and shows how the smaller volumes evolve when they were created at an age different from zero. The qualitative trend is very similar in both cases.

Fig.3 reports the excess conductivity curves in function of the volume, for all samples reported in Table 2 and Table 3 at one time. The figure shows an unexpected

correlation, of exponential kind, between the excess parameter and the volume of the solution in the container [27]. Fig.4 report the linear correlation between the excess parameters: excess conductivity  $\chi^E$  ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) and heats of mixing in excess  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ). It is interesting to note that, especially for the smaller volumes, the trends of  $\chi^E$  ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) vs age show a common, typical feature: they reach a maximum. This fact is full of implications, since such a behaviour is different from that of systems near the equilibrium as described within the framework of classical thermodynamics. It must be stressed that the increase of the excess conductivity and the excess heat of mixing as a function of time and volume cannot be explained by chemical models (e.g. impurities, carbon dioxide, etc.) given the variation, experimentally determined, of these parameters. For example, the excess conductivity measured at the same age for a volume of 200 ml and the one of 1 ml differ by an order of magnitude and thus cannot be attributed to impurities, by definition. At any rate, we did systematically check the sodium bicarbonate concentration, the substance most abundantly released from the glass of the containers. Considering the linear correlation (Fig. 4) between specific conductivity and heat of mixing with alkaline solutions, as well as the fact that calorimetric measures consume in an irreversible way the SDA, while conductometry ones do not, the experimental measurements of heat of mixing were less frequent than those of specific conductivity.

## Discussion and Conclusions

In this article we described the dependence of conductivity and heat of mixing of the samples on their volume and on time. Each SDA has been studied at a fixed volume throughout its lifetime.

It is worth noting that a different volume also means a different surface-volume ratio. The performed measures seem to indicate that the variation of the contact surface between solid and liquid, and hence of surface-volume ratio, is more important than the variation of volume in itself. Obviously, as volume decreases, the surface-volume ratio increases and hence smaller volumes have higher surface-volume ratios. On the basis of this insight a systematic study has been initiated, to gather data on systems whose volume and surface-volume ratio are known with precision and kept constant with time. Conductometry will be the main technique, since it's not destructive as opposed to e.g. calorimetry. The linear correlation between the calorimetric data and the conductometric data (see Fig. 4) will allow us to extend the current results.

From Fig.1-2, where the  $\chi^E$  values vs the age of the samples are reported, it is apparent how the electrical conductivity trend with time depends on the volume being aged. The measured conductivity values increase as the sample volumes get smaller and the correlation is of exponential kind (see Fig. 3) [27]. This fact leads us to think that the volume of the ageing sample is the most important parameter affecting the temporal evolution.

The abundant experimental data reported fits the peculiar behaviour just described and produces a statistical significance that violently clashes with what the Thermodynamics of nearly-in-equilibrium systems predicts for an intensive parameter such as  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Since the studied systems cannot be described within the framework of the Thermodynamics of equilibrium, it seems natural to base the interpretation of their behaviour on the Thermodynamics of far from equilibrium, dissipative processes [28].

A first hypothesis to try and rationalize the experimental results is that these extremely diluted solutions, the SDA, after the strong agitation (succussions), enter a far from equilibrium state and remain there or get even farther from the equilibrium, by dissipating energy in the form and amount necessary to stay in this state. In an oversimplified picture, some radiating energy (probably at extremely low frequencies, ELF) is the source of energy dissipated. It is further hypothesized that, for a given flux of dissipated energy ( $\text{W cm}^{-2}$ ), the same number of dissipative structures would be present in different volumes. Thus, in average, at any given age, small volumes would exhibit a higher “concentration” of dissipative structures than large volumes. This hypothesis resolves the apparent inconsistency of an intensive parameter,  $\chi^E$ , that depends on the volume of the ageing sample, and leads the SDA back to a known paradigm. The physico-chemical parameters suitable to reveal these dissipative structures,  $\chi^E$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) and  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ), are in fact themselves functions of the concentration, size and shape of the dissipative structures [28].

The hypothesis of the involvement of extremely low frequency electromagnetic fields is backed up by a series of studies conducted by us over a period of 18 months, to evaluate the influence on the SDA of the electromagnetic fields of the environment in our laboratories. The studies consisted in comparing the temporal evolution of the  $\chi^E$  parameter for a series of twin samples, where one sample from a couple of identical samples would be stored in an ordinary laboratory cabinet, and the other in a Mumetal container. The Mumetal container, of about  $0.5 \text{ m}^3$  in volume, is an excellent shield to high frequency radiations, as well as to the terrestrial magnetic field. Only ELF radiations are able to penetrate inside the container. The study of the twin samples put in evidence an extremely similar temporal evolution of the specific conductivity in the two storage environments. It is therefore reasonable to suppose that extremely low frequency radiations are indeed exploited by the dissipative systems to keep far from the equilibrium.

One would expect the systematic increase of the physico-chemical parameters to be linked to a trend towards an equilibrium condition, characterized by an energetic minimum. But the very long period needed to reach the guessed equilibrium condition is not favourable to this rationalization. The new and unexpected trend observed, characterized by a maximum of excess conductivity is in stark contrast with the idea of the attainment of an equilibrium. At the same time, the decrease of the parameters after the maximum has been reached excludes the presence of unknown chemical impurities, released by the glass containers, because their presence must be permanent. The reduction of the physico-chemical parameters after the maximum should be attributable to the attainment of environmental conditions, at the studied volume, such that the dissipation of energy necessary to stay in a far from equilibrium condition can no longer be carried out in an efficient way. However, these are multivariable systems and consequently it is very difficult to determine which of the implied parameters acts as the most important driving force. For example, if the high concentration of dissipative structures would cause the energy dissipation to cease, the smaller volumes would reach the maximum in a shorter time. On the other hand, each volume could have a characteristic temporal evolution and the two effects, time and volume, could be roughly compensated.

We can conclude:

- a. the excess parameters are certainly due to the variation of the super-molecular structure of the water solvent.

- b. The temporal evolution of the parameters is not a trend towards an energetic minimum.
- c. A self consistent interpretation could be the presence of dissipative structures.

The succession step could be the trigger for the formation of dissipative structures and the emergence of the novel behaviour. The temporal evolution could be connected with the variation of the number, or dimension, or shape of the dissipative structures during their permanence in a far from equilibrium state.

## Acknowledgements

**This work was financed by Regione Campania with funds for Non Conventional Medicines Cap.7100**

## References

- [1] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* 392, 164-168 (1998).
- [2] G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky, Buldyrev, V. Sergey, H. E. Stanley, *Physical Review E* 71(6-1), (2005) 061504/1-061504/8.
- [3] Bakker, H. J.; Kropman, M. F.; Omta, A. W., *J. of Physics: Condensed Matter* 17(45), (2005) 3215-3224.
- [4] Franzese, G.; Stanley, H. E., Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, *Condensed Matter*, (2006) 1-28.
- [5] G.W. Robinson, C. Hee Cho and G. I. Gellene, *J. Phys. Chem. B*, 104, 7179-7182(2000).
- [6] Woutersen S, Bakker H.J. Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water. *Nature* 1999; 402: 507-509.
- [7] Wourtersen S, Emmerichs U, Bakker H. J, Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid water: Evidence for a Two-component Structure. *Science* 1997; 278: 658-660
- [8] Robinson G. W, Cho C. H and Gellene G. I. Refractive Index Mysteries of Water. *J. Phys. Chem. B* 2000; 104: 7179-7182.
- [9] Gregory J K, Clary D C, Liu K, Brown M G, Saykally R J. The Water Dipole Moment in Water Clusters. *Science* 1997; 275: 814-817.
- [10] Ropp J, Lawrence C, Farrar T. C, Skinner J. L. Rotational Motion in Liquid water is Anisotropic: A Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Dynamics Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 121: 8047-8052.
- [11] Errington J. R. & Debenedetti P. G, Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature* 2001; 409: 318-321
- [12] V. I. Lobyshev, R.E. Shikhlinakaya and B.D. Ryzhikov, *J. Mol. Liq.*, 82, 73-81(1999).
- [13] Lobyshev, V. I.; Solovey, A. B.; Bulienkov, N. A., *J. Mol. Liq.* 106, 277-297 (2003).
- [14] V. Elia and M. Niccoli, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 879, 241-248 (1999).

- [15] V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.*, 61, 527-537(2000).
- [16] V. Elia and M. Niccoli, *J. Therm. Anal. Calor.*, 75, 815-836 (2004).
- [17] V. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, A. Ramaglia, E. Ventimiglia, *J. Therm. Anal. Calor.*, 78, 331-342 (2004).
- [18] V. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, and A. Ramaglia, *J. Solution Chem.*, 34, 947-960 (2005).
- [19] V. Elia, L. Elia, P. Cacace, E. Napoli, M. Niccoli, F. Savarese, *J. Therm. Anal. Calor.*, 84(2) 317-323 (2006).
- [20] V. Elia, L. Elia, M. Marchese, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, F. Savarese, *J. Mol. Liq.*, (2006) in press.
- [21] V. Elia, L. Elia, M. Montanino, E. Napoli, M. Niccoli, L. Nonatelli, *J. Mol. Liq.*, (2006) accepted.
- [22] S. Samal and K. E. Geckeler, *Chem. Commun.*, 2224-2225 (2001).
- [23] L. Rey, *Physica A*, 323, 67-74 (2003).
- [24] S. Hahnemann, *Organon*, VI edizione, RED, 1985
- [25] T.S. Light and S. Licht, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2327
- [26] Varian SpectrA Manual.
- [27] V. Elia, L. Elia, E. Napoli, M. Niccoli, *International Journal of Ecodynamics*, Vol.1 No.4 (2006) accepted
- [28] G. Nicolis, *Physics of far-equilibrium systems and self-organization*, in P. Davies, ed., *The New Physics*, Cambridge University Press, New York, (1989).

Table 1  
Electrical conductivities ( $\chi_t$ ) for SDA of Arsenicum Album (AA) and Magnesium Muriaticum (MM) at 298 K

system	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=28}^b$	$\chi_{t=115}^b$	$\chi_{t=192}^b$	$\chi_{t=252}^b$	$\chi_{t=330}^b$	$\chi_{t=414}^b$	$\chi_{t=555}^b$	$\chi_{t=683}^b$	$\chi_{t=735}^b$	$\chi_{t=878}^b$
H <sub>2</sub> O	-	1.2±0.1 <sup>c</sup>									
AA 5CH	200	7.9	7.9	8.6	9.3	12.8	20.6	27.8			
	3				9.3	22.8	13.9	15	14.3	14	13.2
	5				9.3	22.9	12.6	12.9	13.3	13.1	14.4
	10				9.3	17.3	23.1	14.7	10.4	10.1	10.5
AA 6CH	200	7.6	8.2	8.2	8.1	7.2	7.5	7.7			7.6
	3				8.1	14.8	15.9	17.5	17.9	16.9	17.7
	5				8.1	7.6	8.1	8.3	8.6	8.3	8.9
	10				8.1	7.4	8	8	8.1	7.9	8.2
AA 9CH	200	7.7	7.9	7.8	7.9	7.3	7.3	7.4			7.4
	5				7.9	9.1	9.4	9.8	10	9.8	10.6
	10				7.9	7.8	8.1	8.2	8.3	8	8.3
AA 12CH	200	7.6	7.9	7.9	7.9	7.3	7.5	7.5			7.5
	3				7.9	9.5	9.9	10.3	11.3	10.3	10.6
	5				7.9	9.4	9.9	9.9	10	9.5	10.2
	10				7.9	7.5	7.9	7.8	8	7.7	8.1
AA 30CH	200	7.4	7.7	7.7	7.7	7.1	7.3	7.2			7.2
	3				7.7	8	8.2	8.1	8.4	8.1	8.3
	5				7.7	8.2	9.2	8.9	9	8.6	9.1
	10				7.7	7.2	7.4	7.4	7.5	7.1	7.3
AA 10DH	200	7.8	7.9	8	8	7.5	7.5	7.6			8.2
	3				8	15.1	21	20.8	17.9	14.7	9.6
	5				8	7.9	11.9	16.4	12.6	9.1	9.5
	10				8	9.1	10.4	9	9.1	8.9	9
AA 12DH	200	7.5	7.7	7.3	7.5	7.2	7.5	7.3			7.5
	3				7.5	7.7	8	8	8.3	8.3	9.6
	5				7.5	8	9.2	9.3	9.5	9.2	9.9
	10				7.5	7.1	7.2	7.2	7.5		7.4
AA 24DH	200	7.5	7.6	7.5	7.2	8.6	7	7.5			7.8
	3				7.2	9	9.9	10.1	10.2	10.1	11.9
	5				7.2	13.9	22.2	22.9	22.8	22.2	22.6
	10				7.2	9	10	9.7	9.9		9.6
AA DH45	200	7.4	7.5	7.9	9.2	9.1	9.4	9.1			
	3			7.9	12.4	10.5	9.8	10	10.5	10.5	
	5			7.9	9.2	8.9	10.4	9.6	9.5	9.6	
	10			7.9	8.3	8.3	8.8	8.6	8.8	8.1	
AA DH45	200	7.5	7.5	7.8	9	9.5	9.8				9.6
	3			7.8	11	9.3	8.4	8.4	8.5	8.1	8.8
	5			7.8	9.3	9.4	9.3	9.1	9.2	8.8	9.7
	10			7.8	8.8	8.4	8.6	8.8	8.6	8.4	9.1
AA DH45	200	7.6	7.6	7.9	8.8	8.4	8.6	8.3			
	3			7.9	15.2	15.7	14.4	12.9	11.8	11.4	12.5

	5			7.9	9	9.3	9.2	9.2	9.6	9.2	10.3
	10			7.9	8.9	8.7	8.8	8.9	8.6	8.4	9.2
AA DH45	200	7.6	7.8	7.9	8.0	8.1	8.1	8.1			
	3			7.6	13.3	12.6	11.5	11	10.5	10	11
	5			7.6	8.3	8.1	8.2	8.1	8.4	8	9.2
	10			7.6	8.4	7.9	8.3	8	8.1	8	8.9
AA DH45	200	7.6	7.6	7.9	8.5	8.3	8.5	8.4			
	3			7.9	11	10.2	9.8	9.9	9.9	9.4	10.6
	5			7.9	10.3	10.2	10	9.5	9.9	9.5	10.1
	10			7.9	8.4	8.1	9	7.2	7.7	7.7	8.6
AA DH45	200	7.5	7.6	7.7	9.5	8.8	8.8	8.8			
	3			7.7	17.9	17.1	13.5	12.5	11.5	11.3	11.1
	5			7.7	9.1	8.9	8.7	8.6	8.8	8.4	9.1
	10			7.7	8.9	8.3	8.8	8.8	8.4	8.4	9.1
AA DH45	200	7.7	7.7	8.2	8.9	8.2	8.9	8.4			
	3			8.2	11	11.8	10.6	10.2	10.3	9.8	11.2
	5			8.2	8.4	8.4	8.3	8.1	8.2	7.8	8.4
	10			8.2	8.6	8.2	8.3	8.1	8.1	7.9	8.9
AA DH45	200	7.4	7.7	7.6	8.4	8.2	8.6	8			
	3			7.6	9.7	9.4	9.3	9.4	9.4	9	10.2
	5			7.6	8	8.1	8.1	8.1	8	7.6	8.2
	10			7.6	10.3	9.6	9.7	9.4	9.6	9.4	10
AA DH45	200	7.4	7.6	7.6	8.2	7.8	7.8	7.8			
	3			7.6	7.8	7.9	7.4	7.5	7.4	7.1	7.8
	5			7.6	8.7	7.9	8.1	8	8.1	7.6	8.4
	10			7.6	7.9	7.5	7.8	7.9	8.2	7.9	8.8
AA 60DH	200	7.5	7.5	7.3	7.5	7.1	7.1	7.1			7.5
	3				7.5	7.8	8	8.1	8.1	7.9	8.6
	5				7.5	9.6	9.8	10.5	11	10.5	11.5
	10				7.5	7	7.3	7.2	7.5		7.9
MM 5CH	200	7.4	7.4	7.5	7.7	7.3	7.4	6.9			7.5
	3				7.7	8.3	9.2	9.5	9.4		10
	5				7.7	10.1	10.7	11.4	11.7		12.4
	10				7.7	8.1	7.7	7.7	7.6		8.4
MM 6CH	200	7.4	7.6	8.2	7.8	7.7	7.3	7.1			7.5
	3				7.8	13.2	11.8	14	12.9		20.6
	5				7.8	9.7	7.6	67.5	65.3		67.4
	10				7.8	7.7	7.5	7.6	7.7		8.1
MM 9CH	200	7.3	7.5	7.6	7.5	7.3	7.1	7			7.4
	3				7.5	9.2	9.7	11	11.6		13.9
	5				7.5	7.9	7.4	10.6	13.4		12.0
	10				7.5	7.2	8.3	8.4	8.4		9.0
MM 12CH	200	7.6	7.8	7.5	7.8	7.3	7.6	7.3			7.7
	3				7.8	8.1	8.1	10.4	10.9		11.5
	5				7.8	9	8.6	9.9	9		8.6
	10				7.8	9.7	9.7	12	12.5		12.4
MM 30CH	200	7.3	7.8	7.5	7.7	7.5	7.4	7.1			7.3
	3				7.7	8.3	8.2	7.9	9.1		10.8
	5				7.7	7.6	7.1	7.1	7.2		7.6
	10				7.7	7.5	7.3	7.4	7.5		8.0

MM 10DH	200	7.8	7.9	8.4	8.2	7.6	7.7	7.6			7.9
	3				8.2	8	7.5	7.8	7.9		8.7
	5				8.2	18.8	19.8	22.6	28.2		34.3
	10				8.2	8	7.6	7.7	7.9		8.4
MM 12DH	200	8.1	7.7	7.9	7.1	7.7	7.6	7.3			7.6
	3				7.1	19.5	18.8	20	19.7		19.9
	5				7.1	9.1	9	9	9.1		9.3
	10				7.1	8.3	8.5	8.6	8.6		9.0
MM 24DH	200	7.5	7.7	7.6	8	7.7	7.5	7.3			
	3				8	21.9	25.4	38.2	60.5		
	5				8	8.8	10.3	11.2	11.8		
	10				8	7.6	7.3	7.3	7.3		
MM 60DH	200	7.5	7.6	7.5	8.1	7.5	7.6	7.2			7.6
	3				8.1	13.8	13.1	13.1	14.1	12.9	12.1
	5				8.1	12.4	14.2	14.9	21.3	21	22.3
	10				8.1	7.7	7.5	7.7	7.9	7.8	7.9

<sup>a)</sup> volume of the solution in the container; <sup>b)</sup> Electrical conductivity (in  $\mu\text{Scm}^{-1}$ ). <sup>c)</sup> Average and standard deviation determined using 60 experimental measurements of water.

Table 2  
Excess conductivities ( $\chi_i^E$ ) and heats of mixing  $Q_{\text{mix}}^E$  for SDA of Arsenicum Album  
(AA) and Magnesium Muriaticum (MM) at 298 K

System	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=28}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=115}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=192}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=252}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=330}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=414}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=555}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=683}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=735}^E$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=878}^E$ <sup>b</sup>
AA 5CH	200	0.9	0.9	1.5	2.0	5.4	13.0	19.9			
	3				1.6	14.7	5.4	5.9	4.5	4.0	3.2
	5				1.6	14.9	4.2	3.8	3.6	3.2	3.8
	10				1.6	9.4	14.9	6.1	1.3	0.9	0.8
AA 6CH	200	0.4	1	1	0.9	0	0.3	0.5			0.4
	3				0.9	6.9	7.2	7.5	6.6	5.2	4.6
	5				0.9	0.3	0.7	0.8	0.9	0.6	1.0
	10				0.9	0.04	0.5	0.2	0.1	0	0
AA 9CH	200	0.4	0.6	0.5	0.6	0	0	0.1			0.1
	5				0.6	1.7	1.8	2.0	2.0	1.7	2.2
	10				0.6	0.4	0.6	0.6	0.5	0.1	0.3
AA 12CH	200	0.3	0.6	0.6	0.6	0	0.2	0.2			0.2
	3				0.6	1.8	1.7	1.4	1.7	0.5	0
	5				0.6	2.0	2.5	2.4	2.4	1.8	2.4
	10				0.6	0.1	0.4	0.1	0.1	0	0
AA 30CH	200	0.2	0.5	0.5	0.5	0	0.1	0			0
	3				0.5	0.7	0.8	0.5	0.6	0.2	0.2
	5				0.5	0.8	1.7	1.1	1.0	0.5	0.7
	10				0.5	0	0.1	0.1	0.2	0	0
AA 10DH	200	0.6	0.7	0.8	0.8	0.3	0.3	0.4			1
	3				0.8	7.7	13.4	12.8	9.6	6.3	0.8
	5				0.8	0.6	4.4	8.7	4.7	1.1	1.3
	10				0.8	1.7	2.8	1.0	0.7	0.4	0.1
AA 12DH	200	0.8	1.0	0.5	0.7	0.4	0.6	0.3			0.4
	3				0.7	0.6	0.6	0.1	0	0	0.5
	5				0.7	0.9	1.8	1.4	1.1	0.6	0.7
	10				0.7	0.2	0.2	0.1	0.3		0
AA 24DH	200	0.5	0.6	0.5	0.2	1.6	0	0.5			0.8
	3				0.2	1.6	2.1	1.5	0.9	0.5	1.6
	5				0.2	5.9	13.0	11.8	9.9	8.6	7.1
	10				0.2	1.7	2.4	1.5	1.2		0.1
AA DH45	200	0	0.1	0.1	1.8	1.7	2	1.7			
	3			0.1	4.5	2.3	1.6	1.7	1.0	0.3	
	5			0.1	1.3	0.8	1.4	1.1	0.9	0.5	
	10			0.1	0.4	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	
AA DH45	200	0	0	0	0.3	0.7	0.9				0.4
	3			0	2.3	0.6	0	0	0	0	0
	5			0	0.6	0.6	0.5	0.2	0.1	0	0.4
	10			0	0	0	0	0	0	0	0.3
AA DH45	200	0	0	0	0.9	0.5	0.7	0.4			
	3			0	7.0	7.1	5.4	3.4	1.4	0.8	1.2
	5			0	1.0	1.2	0.9	0.8	0.8	0.3	1.1
	10			0	0.9	0.6	0.6	0.6	0.1	0	0.4

AA DH45	200	0.1	0.3	0.1	0.5	0.6	0.6	0.6			
	3			0.1	5.5	4.4	3.0	1.9	0.5	0	0
	5			0.1	0.7	0.3	0.3	0	0	0	0.3
	10			0.1	0.8	0.2	0.4	0	0	0	0.3
AA DH45	200	0	0	0.3	0.9	0.7	0.9	0.8			
	3			0.3	3.4	2.5	1.9	1.9	1.6	1.0	2.0
	5			0.3	2.7	2.5	2.1	1.5	1.6	1.1	1.5
	10			0.3	0.8	0.4	1.1	0	0	0	0
AA DH45	200	0	0.1	0.2	2	1.3	1.3	1.3			
	3			0.2	10.0	8.8	4.9	3.3	1.4	0.9	0
	5			0.2	1.5	1.2	0.9	0.7	0.7	0.2	0.7
	10			0.2	1.3	0.6	1.0	0.9	0.3	0.3	0.8
AA D45	200	0	0	0.5	1.2	0.5	1.2	0.7			
	3			0.5	3.1	3.7	2.3	1.6	1.2	0.6	1.6
	5			0.5	0.6	0.6	0.4	0.1	0	0	0
	10			0.5	0.8	0.2	0.2	0	0	0	0
AA DH45	200	0	0.3	0.2	1	0.8	1.2	0.6			
	3			0.2	2.2	1.8	1.6	1.6	1.4	1.0	2.0
	5			0.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0	0	0
	10			0.2	2.9	2.1	2.2	1.8	1.9	1.7	2.2
AA DH45	200	0.2	0.2	0.2	0.8	0.4	0.4	0.4			
	3			0.2	0.4	0.4	0	0	0	0	0
	5			0.2	1.2	0.4	0.5	0.3	0.3	0	0.4
	10			0.2	0.5	0	0.2	0.3	0.4	0.1	0.9
AA 60DH	200	0.4	0.4	0.2	0.4	0	0	0			0.4
	3				0.4	0.5	0.5	0.3	0	0	0
	5				0.4	2.3	2.3	2.6	2.7	2.1	2.7
	10				0.4	0	0.2	0.1	0.3		0.7
MM 5CH	200	0	0	0.1	0.3	0	0	0			0.1
	3				0.3	0.7	1.5	1.6	1.2		1.5
	5				0.3	2.2	2.6	2.7	2.4		2.2
	10				0.3	0.7	0.3	0.3	0.2		1
MM 6CH	200	0	0.2	0.8	0.4	0.3	0	0			0.1
	3				0.4	5.3	3.7	5.3	3.6		10.4
	5				0.4	0.4	0.4	41.7	31.3		21.5
	10				0.4	0.2	0	0	0		0
MM 9CH	200	0	0.2	0.3	0.2	0	0	0			0.1
	3				0.2	1.6	2.0	3.0	3.3		5.1
	5				0.2	0.1	0	2.0	4.2		2.0
	10				0.2	0	0.9	1.0	0.9		1.4
MM 12CH	200	0.2	0.4	0.1	0.4	0	0.2	0			0.3
	3				0.4	0.5	0.4	2.5	2.7		3.0
	5				0.4	1.4	1.0	2.1	1.0		0.3
	10				0.4	1.9	1.7	3.5	3.5		2.7
MM 30CH	200	-0.1	0.4	0.1	0.3	0.1	0	0			0
	3				0.3	0.7	0.6	0.1	1.1		2.5
	5				0.3	0.2	0	0	0		0.2
	10				0.3	0.1	0	0	0.1		0.6
MM 10DH	200	0.4	0.5	1	0.8	0.2	0.3	0.2			0.5
	3				0.8	0.6	0	0.3	0.4		1.1

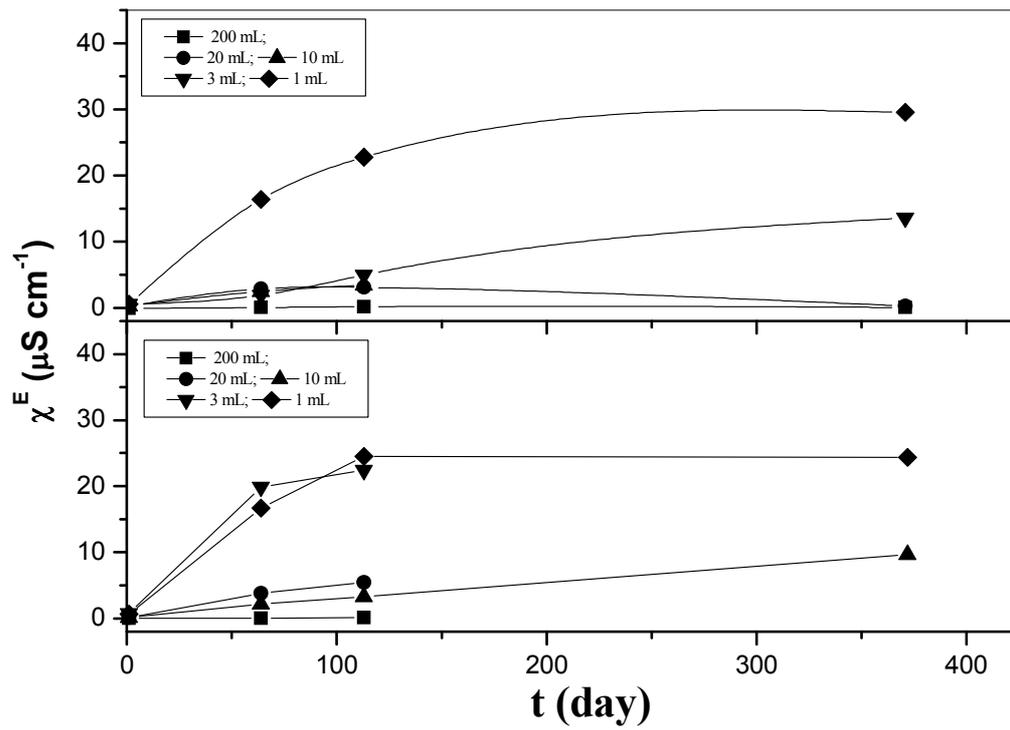
	5				0.8	8.6	8.3	7.7	9.7		10.8
	10				0.8	0.6	0.2	0.3	0.4		0.9
MM 12DH	200	0.7	0.3	0.5	0	0.3	0.2	0			0.2
	3				0	11.1	9.9	9.8	8.2		6.6
	5				0	1.6	1.4	1.3	1.2		1.2
	10				0	0.9	1.0	1.1	1.0		1.3
MM 24DH	200	2.5	2.7	2.6	3	2.7	2.5	2.3			
	3				3	16.9	20.4	33.2	55.5		
	5				3	3.8	5.3	6.2	6.8		
	10				3	2.6	2.3	2.3	2.3		
MM 60DH	200	0.4	0.5	0.4	1.0	0.4	0.5	0.1			0.5
	3				1.0	6.2	5.3	4.6	5.0	3.6	2.1
	5				1.0	4.2	5.6	5.0	10.0	9.4	9.1
	10				1.0	0.6	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5

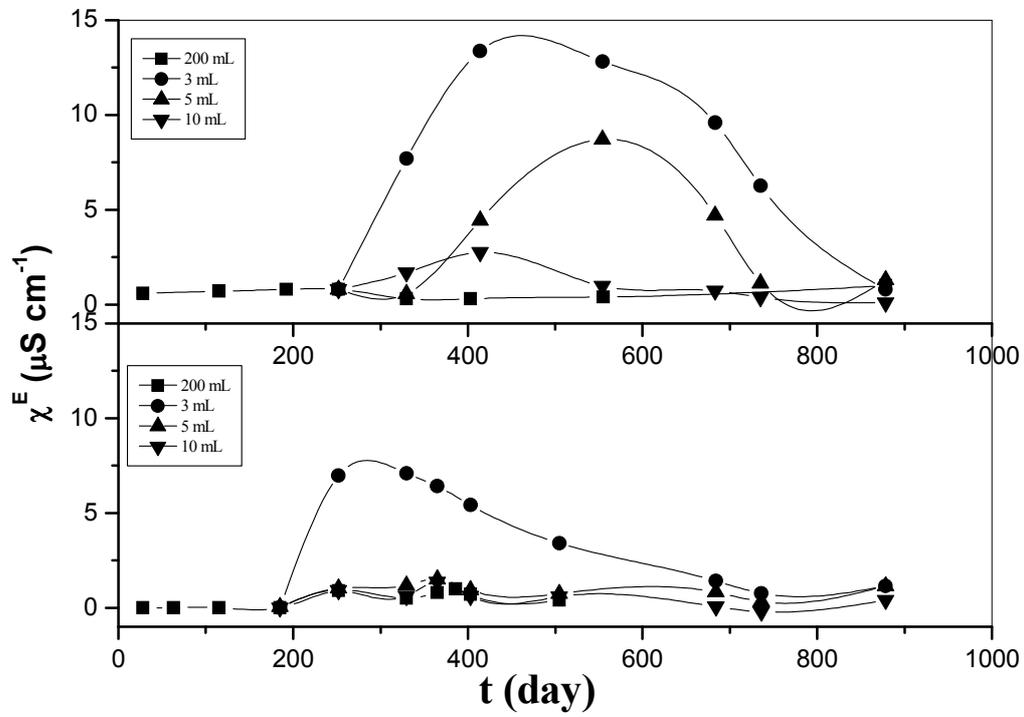
<sup>a)</sup> volume of the solution in the container; <sup>b)</sup> Excess conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>2)</sup> Excess heat of mixing,  $Q_{\text{mix}}^{\text{E}}$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ), namely the difference between the heat of mixing of SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied.

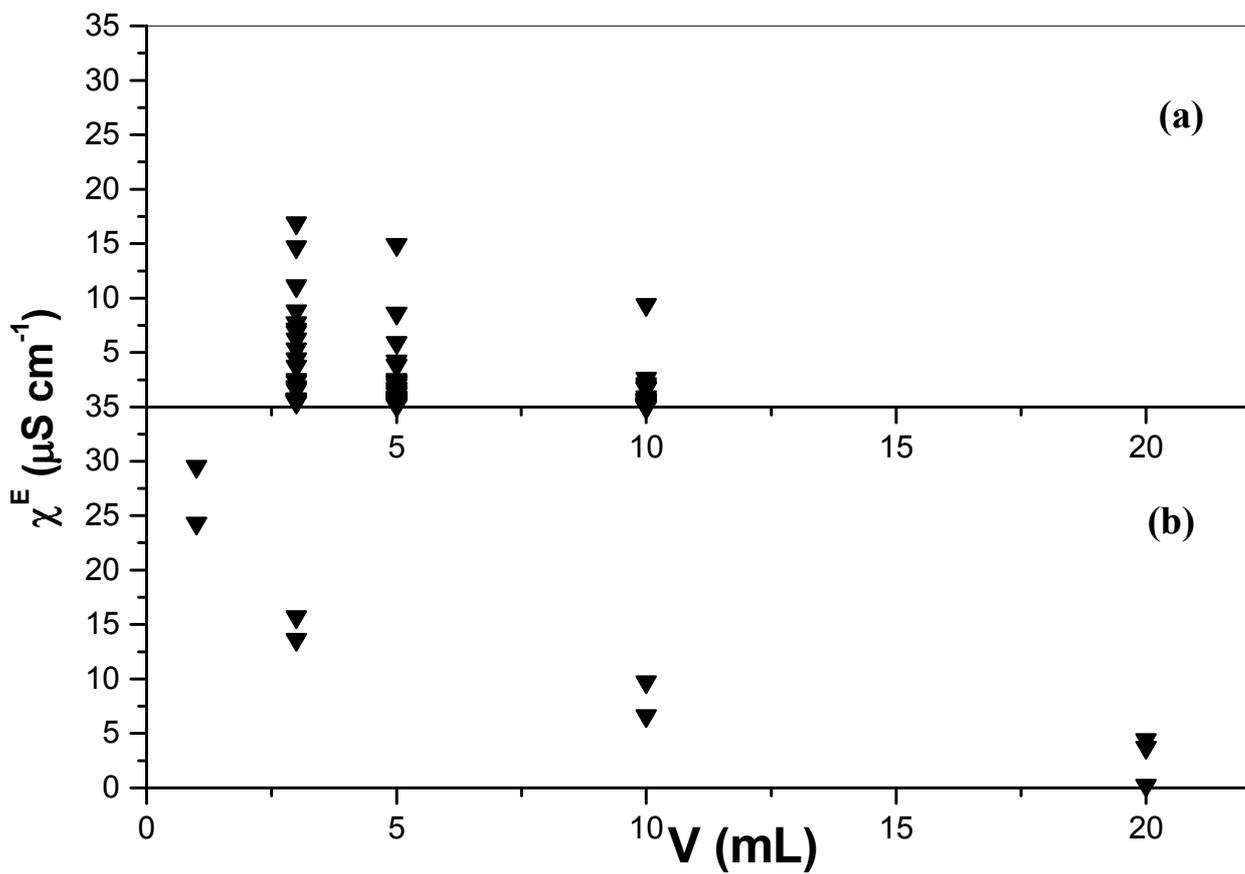
Table 3  
Conductivities ( $\chi_t$ ) and heats in excess  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ) for SDA of Arnica Montana (AM)  
at 298 K

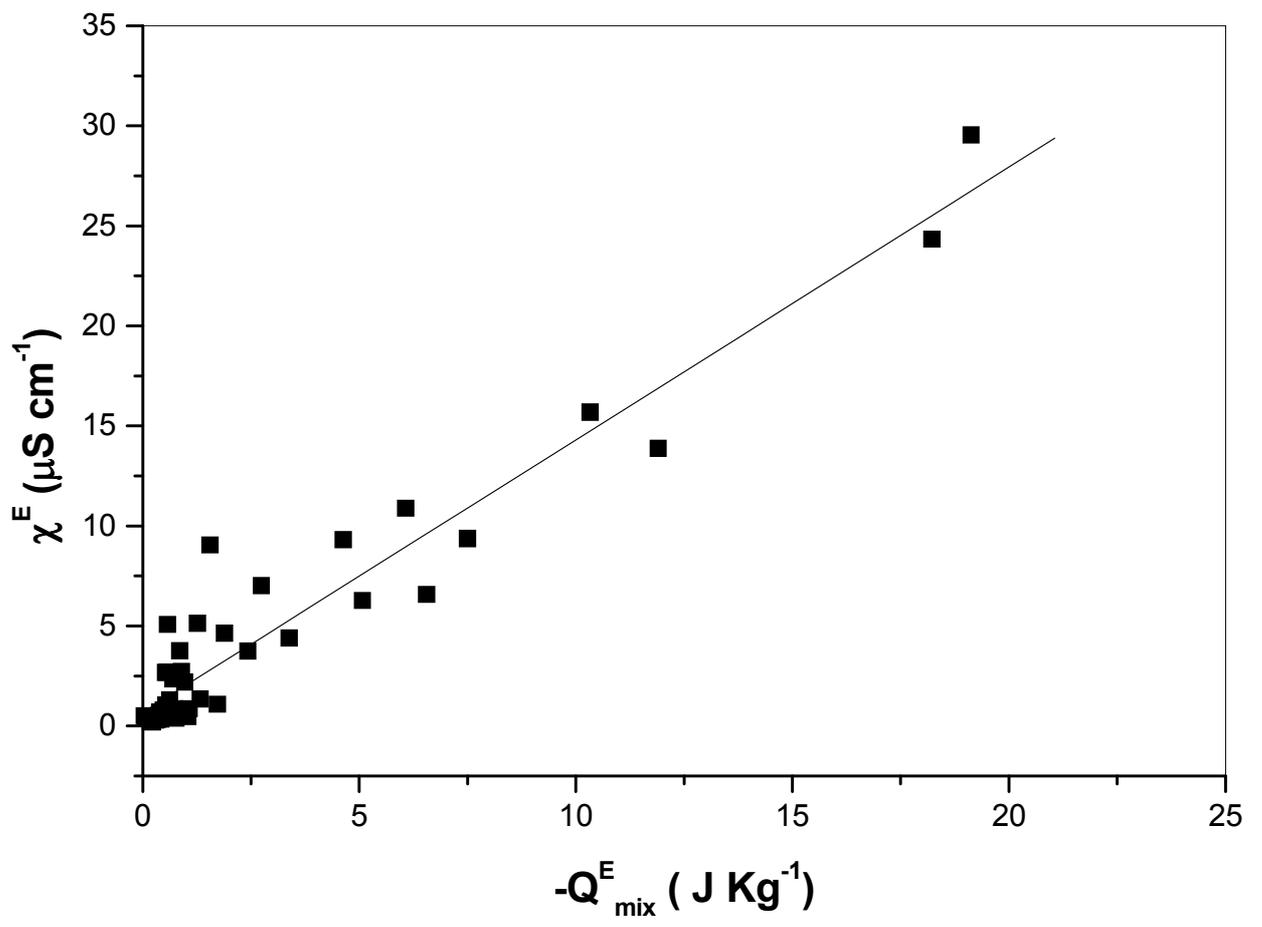
System	V(ml) <sup>a</sup>	$\chi_{t=1}$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=64}$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=113}$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=372}$ <sup>b</sup>	$\chi_{t=1}^E$ <sup>c</sup>	$\chi_{t=64}^E$ <sup>c</sup>	$\chi_{t=113}^E$ <sup>c</sup>	$\chi_{t=372}^E$ <sup>c</sup>	$-Q_{\text{mix}}^E$ <sup>d</sup>
AM 6CH	200	5	5	5.1		0	0	0.1		-
	20	5.1	9.4	11.5		0.1	3.8	5.4		-
	10	5.1	7.6	9.1	20.8	0.1	2.2	3.3	9.7	-
	3	5.7	25.7	28.9		0.7	19.9	22.4		-
	1	5.6	23.7	33.1	45.6	0.6	16.7	24.5	24.3	18.1
AM 7CH	200	4.9	5	5.1	5.1	0	0	0.1	0.1	-
	20	5.2	8.8	9.2	11.5	0.2	3.5	3.6	4.4	3.38
	10	5.2	6.5	8.2	16	0.2	1.1	2.4	6.6	6.56
	3	5.4	9	11		0.4	3.1	4.3		-
	1	5.7	20.2	36		0.7	13.4	27.6		-
AM 9CH	200	4.9	5	5.1	5	0	0	0.1	0	
	20	5.2	8.3	8.9	7.9	0.2	2.9	3.1	0.2	4.63
	10	5.2	8	9.3		0.2	2.5	3.4		-
	3	5.5	7.8	11.5	24.7	0.5	1.9	5.0	13.6	11.90
	1	5.5	23.2	31.2	48.3	0.5	16.4	22.8	29.5	19.0
AM 12CH	200	5	5	5	4.9	0	0	0	0	
	20	5	7.5	7.8	11.4	0	2.1	2.0	3.7	2.43
	10	5	8.2	9.3		0	1.3	0.9		-
	3	5.5	10.2	15.3	26.8	0.5	4.2	8.5	15.7	10.30
	1	5.6	18	30.7		0.6	11.1	22.3		-

<sup>a)</sup> volume of the solution in the container; <sup>b)</sup> Electrical conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ); <sup>c)</sup> Excess conductivity ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ), namely the difference between the conductivity of the SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied. <sup>d)</sup> Excess heat of mixing  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J kg}^{-1}$ ), namely the difference between the heat of mixing of SDA and that of a sodium bicarbonate solution at the same concentration of sample studied.









## Legend

Fig.1- Excess conductivities for two samples, AM 6 CH and AM 9 CH vs the age of SDA.

Fig. 2 - Excess conductivities for two samples, AA10 DH and AA 45 DH vs the age of SDA.

Fig, 3- Excess conductivity curves vs the volume: in (a) are reported all the samples in Table 2 at 330 days; in (b) are reported all the samples in Table 3 at 372 days.

Fig,4- Excess conductivity  $\chi^E$  ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ ) vs heats of mixing in excess  $Q_{\text{mix}}^E$  ( $\text{J Kg}^{-1}$ ), for samples reported in Table 2 and 3. The values of Calorimetry and conductivity refer to the same age of the samples, therefore 878 days for data of the Table 2 and 372 days for the data of Table 3.