

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

8. Prima di chiudere questo rapido riassunto, non voglio omettere di fare un'osservazione che per qualche quistione può riuscire non del tutto inutile.

Ho già avuto occasione di far rilevare come spesso, per passare dal discontinuo al continuo, convenga considerare *tutte le omografie* di una matrice di Riemann, anzi che le sole omografie riemanniane.

Ove ciò si faccia per la nostra matrice  $\omega$ , si è costretti a introdurre per essa, oltre l'algebra  $[\omega]$ , due algebre ulteriori  $[\omega]'$  ed  $[\omega]''$  che hanno con le sole omografie *reali* o con tutte le omografie di  $\omega$  la stessa relazione che l'algebra  $[\omega]$  ha con le sue omografie riemanniane.

Le algebre  $[\omega]'$  ed  $[\omega]''$  sono definite, rispettivamente, nel corpo dei numeri reali e in quello dei numeri complessi ordinari e possono riguardarsi, adoperando una frase molto suggestiva del Cartan, come due *prolungamenti* successivi dell'algebra  $[\omega]$ .

I ranghi di  $[\omega]'$  ed  $[\omega]''$  eguagliano entrambi quello di  $[\omega]$  cioè di  $\omega$ ; ed un importante teorema dello Wedderburn, assicura subito, grazie a una proposizione enunciata più sopra nel n. 3, che anche  $[\omega]'$  ed  $[\omega]''$  sono, al pari di  $[\omega]$ , semisemplici qualunque sia la matrice  $\omega$ .

È chiaro, poi, che  $[\omega]''$  è primitiva quando e solo quando  $\omega$  è ad indici nulli, e risulta infine dalle cose dette che  $[\omega]'$  è primitiva quando e solo quando  $\omega$  non è singolare.

Ma su questo mi propongo di ritornare più minutamente se il seguito delle ricerche consiglierà di approfondire lo studio delle algebre  $[\omega]'$  ed  $[\omega]''$ .

Cinetica chimica. — *Studi di cinetica chimica* (1). Nota di U. PRATOLONGO (2).

Gli svolgimenti chimico-cinetici, sia di carattere termodinamico (van 't Hoff, Arrhenius, Trautz) che di carattere dinamico-molecolare (Jäger, Goldschmidt, Berthoud) ebbero sinora carattere prevalentemente induttivo.

L'esame critico del problema aveva già ripetutamente indicato che la soluzione di essa non poteva scendere che da una termodinamica generale, che, a differenza della termodinamica classica, comprendesse tutti i termini del problema; guidato da una felice intuizione, R. Marcelin (3) ha per la

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

(2) Riassunto di un lavoro pubblicato integralmente nel Journal de Chimie [Physique], vol. 15, 1917 (v. la relazione della Commissione esaminatrice in questi Rendiconti, vol. 26, I, pag. 623).

(3) *Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique*, Thèse, Paris, 1914. In questo lavoro sono raccolte e svolte le idee che l'autore aveva precedentemente accen-

prima volta dimostrato che una soluzione soddisfacente del problema può esser tratta dalla meccanica statistica gibbsiana.

1. L'intera costruzione chimico-cinetica può essere eretta, con metodo deduttivo, dal seguente postulato chimico-cinetico fondamentale:

*In un sistema chimico le molecole che reagiscono ad ogni istante sono quelle la cui energia, espressa in coordinate generalizzate, ha raggiunto un valore determinato. A tale valore R. Marcellin ha dato il nome di energia critica del sistema.*

In un insieme di  $N$  sistemi, la distribuzione energetica dei quali risponda alle leggi della distribuzione canonica definita dal Gibbs (<sup>1</sup>), il numero dei sistemi la cui energia supera il valore critico  $\varepsilon$  è dato, serbando immutati i simboli gibbsiani, dall'espressione

$$N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}.$$

Riferita ad un sistema chimico, nel quale si svolge una reazione, l'espressione stessa regge, secondo il postulato chimico-cinetico fondamentale testè enunciato, la velocità di reazione ad ogni istante.

Se la reazione è di primo grado, se il processo chimico elementare si svolge cioè con velocità proporzionale alla concentrazione

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

la velocità di reazione nel sistema considerato, definita dal coefficiente  $k$ , sarà

$$k = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi}.$$

Se la reazione è di grado superiore al primo, in genere di grado  $n$ , se la velocità del processo chimico elementare segue cioè la relazione

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

---

nate in diverse pubblicazioni, v. C. R., vol. 151, pp. 1052-1055 (1910); vol. 157, pp. 1419-1422 (1913); vol. 158, pp. 116-18, 407-409 (1914); Journal de Chimie Physique, 9, pp. 339-415 (1911); 12, 451-60 (1914).

(<sup>1</sup>) J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, New Haven, 1914. La prima pubblicazione risale al 1902.

lo svolgimento della reazione sarà retto dall'espressione

$$k = e^{n \left( \frac{\psi - \varepsilon}{\theta} + \varphi \right)}$$

che ripete, dal punto di vista formale, la relazione precedente.

Considerate le relazioni che nella meccanica gibbsiana legano il modulo  $\theta$ , le funzioni  $\psi$  e  $\varphi$  rispettivamente alla *temperatura*, all'*energia media* e all'*entropia* del sistema e limitate per ora le nostre considerazioni ai sistemi per i quali tale rispondenza è verificata almeno in modo approssimato, non è difficile scorgere che la relazione chimica cinetica testè stabilita non differisce essenzialmente, comprende anzi le note relazioni chimico-cinetiche di carattere induttivo.

Riesce non meno facile avvicinare la relazione stessa alla nota relazione chimico-cinetica di van 't Hoff, nella sua forma più completa, che nella letteratura chimica è nota dal nome di Kooij

$$\log k = -\frac{A}{T} + B \log T + C.$$

Se difatti nella relazione chimico-cinetica testè stabilita si fa corrispondere il modulo  $\theta$  alla temperatura, la funzione  $\psi$  all'energia media molecolare e la funzione  $\varphi$  all'entropia, se si assume che  $\psi$  vari linearmente con la temperatura, secondo l'espressione

$$\psi_{\theta} = \psi_0 + C\theta,$$

dove  $C$  rappresenta evidentemente il calore specifico del sistema, e che all'espressione di  $\varphi$  in funzione della temperatura possa essere stata data la forma generale

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\theta} \frac{dQ}{d\theta},$$

dove  $\frac{dQ}{d\theta}$  rappresenta ancora il calore specifico  $C$  del sistema, si giunge supponendo in un primo grado di approssimazione  $\frac{dQ}{d\theta}$  indipendente dalla temperatura, all'espressione

$$\log k = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + C \log \theta + (C + \varphi_1),$$

dove  $\varphi_1$  rappresenta l'entropia del sistema per  $\theta = 1$ ,  $\psi_0$ ,  $C$  ed  $\varepsilon$  sono costanti proprie del sistema considerato.

L'analogia formale fra questa relazione e quella precedentemente scritta di carattere induttivo (Kooij) non ha bisogno d'essere illustrata.

Se il termine  $C \log \theta$  è piccolo di fronte a  $\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta}$ , ciò che approssimativamente è verificato per le reazioni, che si svolgono a temperatura vicina all'ordinaria, l'espressione precedente può allora essere trascritta nella forma

$$\log k = \frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta} + \text{cost.}$$

nella quale forma ripete la relazione chimica-cinetica di van 't Hoff-Arrhenius nella sua forma più semplice

$$\log k = -\frac{A}{T} + \text{cost.}$$

Derivata rispetto a  $\theta$  l'espressione stessa diventa

$$\frac{d \log k}{d\theta} = -\frac{\psi_0 - \varepsilon}{\theta^2}$$

e riproduce in tale forma l'espressione, cui è giunto R. Marcellin attraverso ad una laboriosa analisi e che definisce per la prima volta una relazione, accessibile all'esperienza, fra il coefficiente logaritmico di temperatura, la energia molecolare media e l'energia critica.

La differenza  $\psi_0 - \varepsilon$ , essenzialmente negativa, è stata designata da R. Marcellin col nome di *energia critica relativa* ed esprime evidentemente la quantità d'energia, che dev'essere fornita ad una molecola, presa allo stato medio per renderla atta a reagire.

Se del sistema chimico così definito si dà una rappresentazione spaziale riesce agevole scorgere che il valore dell'energia critica definita dal postulato chimico-cinetico fondamentale è comune alle due reazioni antagoniste, che si svolgono nello stesso sistema.

Tra le relazioni di carattere applicativo che possono esser tratte dalla relazione chimica-cinetica fondamentale merita speciale rilievo quella che lega l'energia critica relativa della reazione  $\psi_0 - \varepsilon$ , la temperatura  $\theta$  e il coefficiente di temperatura della velocità di reazione, che viene solitamente designato col simbolo  $\Gamma$ . Tale relazione, ove si indichino con  $k_1$  e  $k_2$  i coefficienti di velocità di reazione rispettivamente alle temperature  $\theta_1$  e  $\theta_2$ ,  $k$  assume la forma

$$\Gamma = \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{(\psi_0 - \varepsilon)(\theta_2 - \theta_1)}{\theta_1 \theta_2}}$$

nella quale si pone solitamente

$$\theta_1 - \theta_2 = 10.$$

È chiaro che per  $\theta$  crescente da zero per valori positivi,  $F$  assume valori grandissimi e via via decrescenti sino al valore *uno* cui tendono asintoticamente.

La relazione testè scritta consente di calcolare agevolmente il valore dell'*energia critica relativa* di una reazione quando sia noto il valore del coefficiente di temperatura della velocità della reazione stessa.

Lo studio sperimentale delle reazioni chimiche dal punto di vista chimico-cinetico consente di determinare il valore dell'*energia critica relativa* proprio di ogni reazione e delle altre costanti chimico-cinetiche caratteristiche.

Se, traendo profitto dal copioso materiale sperimentale sino ad oggi raccolto in quel campo, si calcolano i valori dell'*energia critica relativa* delle reazioni sino ad oggi studiate dal punto di vista cinetico (<sup>1</sup>), si giunge ad una serie di importanti rilievi, che possono brevemente essere riassunti come segue:

Se si eccettuano le reazioni d'inattivazione termica delle tossine e degli enzimi, che presentano valori dell'*energia critica relativa* eccezionalmente elevati, i più alti valori dell'*energia critica relativa* sono proprii delle reazioni gassose che si svolgono a temperatura elevata.

Alle reazioni « gassose » che si svolgono in seno ad un solvente o in presenza di un catalizzatore o per azione fotochimica corrisponde sempre un valore dell'*energia critica relativa* meno elevato, sebbene variabile entro limiti assai lati.

I valori più bassi della variabile in istudio sono dati dalle reazioni catalitiche, soprattutto dalle reazioni enzimatiche e fotochimiche; una serie di reazioni fotochimiche ha anzi *energia critica relativa* nulla o pressochè nulla.

Questo andamento generale dei valori dell'*energia critica relativa* col mutare della natura della reazione riesce anche più strettamente precisato pei casi in cui una *stessa reazione* può compiersi in due o più « modi » diversi.

Nel prospetto che segue sono raccolti alcuni dati maggiormente dimostrativi al riguardo.

(<sup>1</sup>) Nel lavoro integrale già citato e al quale è forza rimandare qui per maggiori dettagli, sono raccolti i dati chimico-cinetici di oltre un centinaio di reazioni chimiche.



	Valori dell'energia critica relativa
1. <i>Reazione di scomposizione dell'acqua ossigenata.</i>	
Senza catalizzatore (Lemoine) . . . . .	9·100
Catalizzatore: ioni $J'$ (Walton) . . . . .	6·864
<i>Platino colloidale</i> (Bredig) . . . . .	5·900
<i>Catalasi</i> (Senter) . . . . .	3·050
2. <i>Idrolisi del maltosio.</i>	
Catalizzatore: ioni $H^{\bullet}$ (Sigmond) . . . . .	17·130
<i>maltasi</i> (Lintner e Kröber) . . . . .	2·900
3. <i>Idrolisi del saccarosio</i>	
Catalizzatore: ioni $H^{\bullet}$ (Spohr, Vrech) . . . . .	12·800
<i>invertasi</i> (Kjeldahl) . . . . .	4·600
4. <i>Ossidazione dell'acido iodidrico in soluzione acquosa</i> (Plotnikov)	
<i>Reazione oscura</i> . . . . .	9·100
<i>Reazione fotochimica</i> . . . . .	3·100

2. Dalle relazioni chimico-cinetiche testè stabilite possono essere svolte, seguendo un cammino inverso di quello già seguito da van 't Hoff, le equazioni fondamentali della statica chimica.

Se si indicano con  $\psi_1$  e  $\psi_2$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  i valori delle funzioni gibbsiane  $\psi$  e  $\varphi$  rispettivamente dei due sistemi chimici antagonisti in equilibrio chimico, con  $\theta$  e con  $\varepsilon$  i valori comuni della temperatura e dell'energia critica, la condizione d'equilibrio, definito dall'eguaglianza di velocità delle due reazioni antagoniste, è data, indicando con  $K$  la costante d'equilibrio, dalla relazione

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta} + \varphi_1 - \varphi_2.$$

Da un punto di vista generale e considerando in un primo grado d'approssimazione i calori specifici dei due sistemi indipendenti dalla temperatura (v. pag. 184), e ponendo

$$-U = \psi_1 - \psi_2$$

la relazione stessa assume la forma

$$\log K = -\frac{U}{\theta} + (C_1 - C_2) \log \theta + \text{cost.}$$

Si giunge così ad una « isocora di reazione » che ripete ne' suoi termini essenziali la nota isocora che W. Nernst ha tratto dal teorema termico, che da lui prende il nome.

Quando il termine  $(C_1 - C_2) \log \theta$  sia piccolo di fronte ad  $\frac{U}{\theta}$ , l'isocora stessa si converte nella relazione approssimata

$$\log K = -\frac{U}{\theta} + \text{cost.}$$

che non differisce dall'isocora termodinamica di van 't Hoff.

Per le reazioni in cui  $\log K$ , che rappresenta l'energia libera della reazione, è piccolo di fronte a  $U$ , si ha manifestamente

$$\frac{U}{\theta} = (C_1 - C_2) \log \theta + \text{cost.}$$

relazione che non differisce dalla regola di Trouton e dalla regola di Le-Chatelier-Forcrand, nella forma « corretta » in base al teorema di Nernst, e che si muta nelle regole di Trouton e di Le-Chatelier-Forcrand quando  $(C_1 - C_2) \log \theta$  sia piccolo di fronte ad  $U$ .

### 3. Le relazioni chimico-cinetiche fondamentali

$$k_1 = e^{\frac{\psi_1 - \varepsilon}{\theta} + \varphi_1}$$

$$k_2 = e^{\frac{\psi_2 - \varepsilon}{\theta} + \varphi_2}$$

e la relazione statica, che ne deriva,

$$K = e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{\theta} + \varphi_1 - \varphi_2}$$

definiscono un sistema chimico in modo che, noti i valori di  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , possono essere calcolati i valori di  $k_1$ ,  $k_2$  e  $K$ , e per converso, noti i valori di  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K$ ,  $\psi_1 - \psi_2 = -U$ , e  $\varphi_1 - \varphi_2$ , e di  $\psi - \varepsilon$ , accessibili sperimentalmente, si possono calcolare i valori di  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ , di  $\varphi_1$  e di  $\varphi_2$ .

Come è facile scorgere, le relazioni così definite offrono la possibilità di risolvere in modo soddisfacente alcuni problemi già a lungo investigati e discussi della dinamica chimica; i problemi che si riferiscono alla natura dei *fenomeni catalitici*, dei *fenomeni fotochimici* e delle *influenze mediali*.

Appare infatti da tali relazioni che ogni variazione del coefficiente  $k$  di velocità e della costante  $K$  di equilibrio di una reazione, dovuta ad una *azione acceleratrice* — catalitica, fotochimica o mediale — potrà essere ricondotta ad una variazione dell'energia media  $\psi$  o dell'energia critica  $\varepsilon$ .

Tenuto conto delle semplificazioni, che nelle relazioni stesse possono essere introdotte in linea approssimata, appare chiaramente la possibilità di dare al problema in ogni caso una soluzione sperimentale.

Il risultato cui si giunge per tale via e che risolve il problema proposto della natura dei fenomeni catalitici, fotochimici e mediali, può esser brevemente riassunto nel modo seguente.

Nella serie di azioni catalitiche, fotochimiche e mediali, che non involgono variazione alcuna dello stato di equilibrio finale della reazione, la va-



riazione di velocità è legata unicamente ad una variazione dell'energia critica  $\epsilon$  delle due reazioni antagoniste e procede manifestamente dal compiersi di una reazione intermedia fra il catalizzatore ed il reagente. Tali azioni possono essere designate, per brevità, come *azioni catalitiche di prima specie*.

La serie delle azioni catalitiche, fotochimiche e mediali, che involgono una variazione dello stato finale della reazione, devono manifestamente essere ricondotte, oltre che ad un'eventuale variazione dell'energia critica  $\epsilon$ , che rimane peraltro senza effetto sullo stato d'equilibrio della reazione, ad una variazione dell'energia molecolare media  $\psi$ . Tali azioni implicano evidentemente uno scambio d'energia fra il catalizzatore e il sistema catalizzato, fra il solvente e il sistema chimico disciolto, fra la radiazione luminosa e la reazione, che si svolge sotto la sua azione, e non rientrano perciò nella concezione classica dei fenomeni catalitici; indichiamo qui tali azioni col nome di *azioni catalitiche di seconda specie*.

La dottrina dei fenomeni catalitici, fotochimici e mediali, che riesce così delineata, consente di dare una rappresentazione soddisfacente ad una serie di interessanti fenomeni, appartenenti sia al campo stesso dei fenomeni catalitici che ai campi attigui: alludo ai fenomeni di *catalisi negativa*, ai fenomeni di *avvelenamento catalitico ed enzimatico*, ai fenomeni di *stato nascente*, della *corrente residua* e delle *sovratensioni elettrolitiche*. Tutto ciò non può peraltro che essere accennato nei limiti imposti al presente riassunto.

4. Dalla rappresentazione ora svolta riassuntivamente dei fenomeni chimico-cinetici, non è difficile svolgere, quale conseguenza di singolare importanza, le linee essenziali di una nuova termodinamica dei fenomeni irreversibili.

Considerato infatti il significato e il valore del postulato chimico-cinetico fondamentale e degli svolgimenti ond'è suscettibile, e che sono riassunti in questa Nota, appare chiaramente che in ogni fenomeno chimico-cinetico, e sono da comprendersi con tale designazione i fenomeni di evaporazione, di sublimazione, ecc., si compie una *selezione* dei sistemi molecolari, l'energia dei quali supera un valore determinato; nel sistema chimico in cui il processo si svolge, si avvera cioè naturalmente la *selezione molecolare* che il Maxwell affidava all'intelligenza del suo demone.

Trattandosi di un processo irreversibile, la velocità del secondo principio termodinamico, in quanto sancisce, nella sua formulazione rigorosa, l'impossibilità del moto perpetuo di seconda specie, rimane immutata. Ma si rivelano nella serie dei fenomeni chimico-cinetici altrettanti processi irreversibili che, a differenza dei processi irreversibili considerati dalla termodinamica classica — fenomeni di attrito, fenomeni di conduzione termica, effetto Joule

nella conduzione elettrica, ecc. — si svolgono naturalmente con *diminuzione d'entropia*. Riesce per tal modo delineata, accanto alla termodinamica classica, che ha per oggetto i fenomeni reversibili, l'auspicata termodinamica dei fenomeni irreversibili, di fronte alla quale la serie dei fenomeni naturali riescono distinti nel modo seguente:

1° i fenomeni reversibili, costituiti da una successione di stati d'equilibrio, e nei quali l'entropia si mantiene costante;

2° i fenomeni irreversibili (conduzione termica, fenomeni di attrito, ecc.) che sono legati ad un aumento d'entropia del sistema nel quale il processo si svolge;

3° i fenomeni irreversibili chimico-cinetici, considerati nella Nota presente, che si svolgono con diminuzione d'entropia del sistema.

Ove si consideri che sono di origine chimico-cinetica la maggior parte delle trasformazioni energetiche che si avverano in natura — fenomeni di evaporazione, di condensazione, di combustione, l'intero chimismo organico, il processo stesso di sintesi clorofilliana — non è difficile rendersi conto della portata che i fenomeni chimico-cinetici e la diminuzione d'entropia che ad essi è legata, assume nell'economia naturale.

Geologia. — *Sull'esistenza di depositi cenomaniani e di altri livelli mesozoici nel Caracorum (Asia Centrale)*. Nota del prof. G. STEFANINI, presentata dal Socio C. DE STEFANI (1).

In altra precedente Nota (2) ebbi occasione di dar notizia di una piccola echinofauna mesozoica, raccolta nel Caracorum dai proff. O. Marinelli e G. Dainelli, durante la spedizione italiana al Caracorum (Asia Centrale) nel 1913-1914, pubblicando un elenco delle 14 specie finora riconosciute, e riserbandomi di tornare sull'argomento per metterne in evidenza il significato cronologico e paleobiogeografico.

Tre sono le località fossilifere, che ai due geologi hanno fornito resti di echinidi: esamineremo ora separatamente le tre faunette.

Più ricca, indubbiamente, vuoi per numero di individui, vuoi per numero di specie, ed anche più importante per la maggiore sicurezza delle deduzioni che se ne possono trarre, è la faunetta raccolta al così detto « Campo della piega » nell'altipiano delle Lingzi-Tang, a circa 79° 15

(1) Pervenuta all'Accademia il 30 settembre 1917.

(2) Stefanini G., *Echinidi mesozoici del Caracorum raccolti dalla « Spedizione italiana nell'Asia Centrale (1913-1914) »*, Rendic. R. Acc. Lincei, vol. XXVI, ser. 5<sup>a</sup>, 2° sem., fasc. 2, luglio 1917, pag. 49.