

## Ricerca

# Termodinamica delle soluzioni estremamente diluite della medicina omeopatica. Uno studio calorimetrico a 25° C

Di Vittorio Elia, Marcella Piccoli

Dip. Di Chimica, Università degli Studi "Federico II" – Napoli

Il grande interesse mostrato nell'ultimo secolo ed in particolare negli ultimi anni, nei riguardi dell'effetto terapeutico dei rimedi usati in medicina omeopatica spinge a realizzare uno studio chimico-fisico sistematico sul più importante aspetto di questa medicina alternativa, cioè la soluzione estremamente diluita.

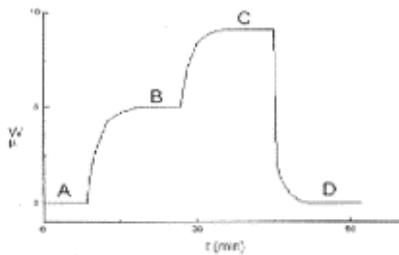


Figura 1 - Diagramma a potenza-tempo.

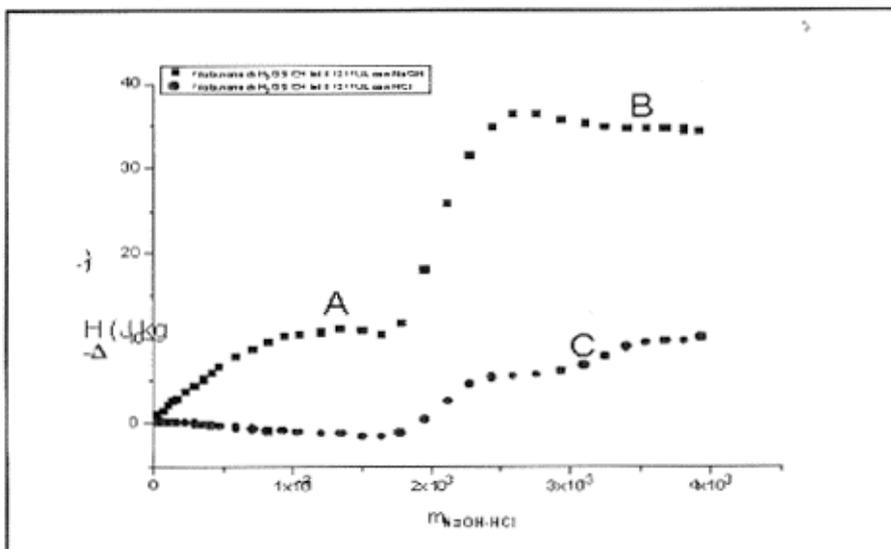


Figura 2 - Titolazione calorimetrica con NaOH-HCl di H2O 3 CH Lot. F1217UL.

Soluzioni estremamente diluite sono abitualmente preparate attraverso la tecnica proposta da Samuel Hahnemann, che consiste essenzialmente nell'iterazione di due processi: la diluizione e la dinamizzazione (scuotimento in senso verticale della soluzione attraverso apparati meccanici). Per soluti solubili in acqua,

soluzioni estremamente diluite sono ottenute a partire da una soluzione all'1% in volume o in peso (1g di soluto per 99 di acqua). Dopo la dinamizzazione, la soluzione è chiamata 1 centesimale hanemaniana (1CH). Per preparare la 2 centesimale hanemaniana, 1 g della soluzione 1 CH è aggiunto a 99 g di acqua ed il tutto viene dinamizzato. L'iterazione di questo processo porta a soluzioni estremamente diluite. A partire già dalla 3 CH il grado di diluizione è così elevato che le proprietà chimico-fisiche di queste soluzioni dovrebbero essere in tutto uguali a quelle dell'acqua pura. L'interazione fra soluzioni di acidi o di basi, con soluzioni estremamente diluite, è stata studiata per via microcalorimetrica a 25° C. Sono state effettuate misure di calore di mescolamento fra soluzioni di acidi o di basi con soluzioni estremamente diluite e con acqua bidistillata, cioè il solvente di riferimento.

Nonostante l'estrema diluizione delle soluzioni adoperate, è stato sistematicamente riscontrato nel 100% dei casi (oltre 300 misure sperimentali di calore di mescolamento), un eccesso termico rispetto al calore di mescolamento del solvente.

L'origine del diverso comportamento, inequivocamente osservato, potrebbe dipendere da diversi fattori come la diluizione, la dinamizzazione o la natura del soluto inizialmente presente. Data la complessità del fenomeno in esame risulta necessario scegliere il sistema più semplice possibile.

Sono state investigate soluzioni di NaCl 3 CH e 30 CH appartenenti a differenti lotti, ma anche H<sub>2</sub>O che ha subito lo stesso processo di diluizione e dinamizzazione descritto in precedenza e che viene dunque indicata come H<sub>2</sub>O 1CH, 3 CH e 30 CH.

### Sezione sperimentale

Per il nostro studio abbiamo utilizzato un calorimetro tipo TAM (Thermal Activity Monitor) della Thermometric, equipaggiato con una cella flow-mix, due pompe peristaltiche inviano le soluzioni nel calorimetro attraverso tubi in teflon. Il flusso dei liquidi nei due tubi è uguale e costante, cosicché la soluzione che fuoriesce dal calorimetro ha una concentrazione uguale alla metà di quella iniziale. La portata dei liquidi, costante nell'1%, è 3.10<sup>-3</sup> g s<sup>-1</sup>: è la stessa per tutti gli esperimenti condotti. L'entalpia di mescolamento DH<sub>mix</sub> è ottenuta dalla relazione:

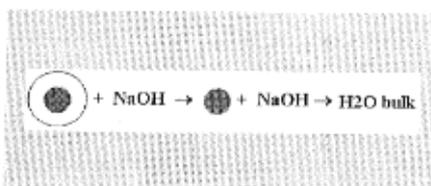
$$DH_{mix} (mix \text{ e } m_{fx}) = (dQ/dt)/P_w$$

Dove (dQ/dt) è il flusso di calore (Watt), P<sub>w</sub> è la portata totale del solvente (kg. S<sup>-1</sup>), mix e m<sub>fx</sub> sono rispettivamente la molalità iniziale e finale della soluzione.

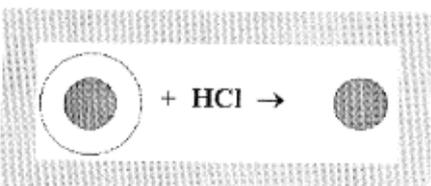
L'entalpia di mescolamento, DH<sub>mix</sub>, è espressa in J kg<sup>-1</sup> di solvente.

Metodo

Ogni misura calorimetria è condotta confrontando il comportamento dell'acqua pura, quando viene mescolata con la soluzione di prova (una soluzione di acido o di base), e quello della soluzione estremamente diluita che interagisce con la stessa soluzione di prova, nella stesse condizioni sperimentali. Sia la soluzione estremamente diluita che l'acqua bidistillata usata come riferimento sono conservate in recipienti di vetro scuro per lo stesso tempo.



**Figura 3** - Rappresentazione del processo di mescolamento di una soluzione estremamente diluita con NaOH.



**Figura 4** - Rappresentazione del processo di mescolamento di una soluzione estremamente diluita con HCl.

In Fig. 1, è riportato un diagramma potenza-tempo, cioè il tipico responso dell'apparecchio utilizzato per le misure di calore di mescolamento. La linea A rappresenta lo stato stazionario raggiunto quando il solvente acqua è mandato nel calorimetro attraverso entrambi i tubi. Il calore prodotto dal mescolamento di due soluzioni aventi la stessa composizione (in questo caso acqua bidistillata che si mescola con acqua bidistillata) è zero. Per motivo la linea A viene chiamata linea di base. La linea B indica lo stato stazionario raggiunto quando la soluzione di acido o di base viene mescolata con acqua bidistillata. Come si può osservare dalla Fig. 1, il calore di mescolamento prodotto in questo caso è maggiore di zero. La linea C è relativa al mescolamento della soluzione estremamente diluita con la soluzione di acido o di base. Tutti gli esperimenti calorimetrici condotti (circa 300 misure di calore di mescolamento realizzate utilizzando come soluzioni di prova NaOH 0.01 mol/kg o HCl 0.01 mol/kg) hanno messo in evidenza che quando la soluzione di prova è una soluzione di acido o di base, la linea C è sempre più alta di quella B, cioè c'è sempre un calore di mescolamento in eccesso. La linea D è ottenuta inviando ancora nei due tubi acqua bidistillata: come la linea A anche quella D rappresenta la linea di base.

Dal quadro sperimentale riportato emerge la possibilità che il procedimento di successive diluizioni e dinamizzazioni alteri le proprietà del solvente in maniera permanente. Informazioni più dettagliate sul fenomeno in esame possono essere ottenute attraverso il procedimento di "titolazione calorimetria" delle soluzioni estremamente diluite. Una titolazione calorimetria di una soluzione estremamente diluita implica la

determinazione del calore in gioco quando soluzioni di idrossido di sodio, NaOH, o soluzioni di acido cloridrico, HCl, a differente concentrazione sono mescolate con il campione in esame. Per ogni valore utilizzato dalla concentrazione della soluzione di prova si registra eccesso termico (linea C in confronto con la linea B), per la soluzione estremamente diluita rispetto al riferimento. In Fig. 2, è riportata una titolazione calorimetria di H<sub>2</sub>O 3 CH Lotto F127UL con NaOH e con HCl. In questo grafico l'eccesso termico della soluzione estremamente diluita (espresso in J/kg) è riportato in funzione della concentrazione (mol/kg) crescente di NaOH e con HCl. Come si può osservare della Fig. 2, fino alla concentrazione  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/kg, all'aumentare della concentrazione di NaOH aumenta l'eccesso termico fino a raggiungere un tratto costante (linea A). Successivamente l'eccesso aumenta di nuovo per raggiungere un nuovo tratto costante (linea B). Quando invece la soluzione di prova è costituita da HCl, si ha un unico plateau (linea C di Fig. 2) raggiunto per una concentrazione di HCl circa  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/kg.

## Conclusioni

Diverse titolazioni sono state eseguite utilizzando campioni appartenenti a lotti diversi. Tutte le curve di titolazione ottenute sono qualitativamente simili: quando la soluzione di prova è NaOH si evidenziano due differenti plateaux (linee A e B di Fig. 2), con due differenti "punti equivalenti", indicano così la presenza di due fenomeni che avvengono successivamente. Quando la soluzione di prova è HCl si evidenzia sempre un solo tratto costante (linea C di Fig. 2). Per spiegare in maggiore dettaglio il fenomeno evidenziato, si può ricorrere alla schematica rappresentazione di seguito riportata, Fig. 3. Si suppone che a causa dei processi subiti, il solvente acqua assuma localmente una struttura caratterizzata dalla presenza di due gusci. Il nucleo più interno chiamato hard, rappresenta il "substrato" su cui si può costruire il guscio più esterno, soft, carico di informazioni. Questi due nuclei sono contraddistinti da una diversa organizzazione di legami ad idrogeno, rispetto a quella tipica dell'acqua imperturbata, chiamata acqua bulk. Alla presenza e alla stabilità del nucleo hard si attribuisce la possibilità di trasferire anche su solidi, per es. granuli di lattosio, le "informazioni scritte" nell'acqua di cui il guscio più esterno soft potrebbe essere il custode delle informazioni più specifiche della natura del soluto e del grado di diluizione.

Mescolando le soluzioni estremamente diluite con la soluzione di idrossido di sodio, NaOH, si ottiene prima la rottura del nucleo più esterno, Fig. 3, poi all'aumentare delle concentrazione di NaOH anche l'organizzazione relativa al nucleo hard viene demolita e il solvente assume la struttura caratteristica dell'acqua bulk. Questi due processi sono responsabili dell'eccesso termico che si registra nel mescolamento delle soluzioni estremamente diluite con NaOH, e sono responsabili dell'aspetto tipico "a due salti" delle curve di titolazione calorimetrica (linee A e B di Fig. 2) con NaOH. Al contrario l'interazione delle soluzioni estremamente diluite con al soluzione di acido cloridrico, HCl, non porta alla rottura di entrambi i nuclei. L'acido cloridrico, HCl, non riesce ad accedere al nucleo più interno e la sua azione si esplica esclusivamente

sul guscio soft, cioè quello più esterno, Fig. 4. Questo spiega il diverso aspetto delle curve di titolazione calorimetriche, che mostrano solo un plateau (linea C di Fig. 2) con HCl. Si può dunque ipotizzare la presenza di fenomeni pH-dipendenti dovuti a transizioni ordine-disordine, relativi alle modificazioni nella struttura del solvente indotte dalle diluizioni e dinamizzazioni. Il lavoro sperimentale è in progresso al fine di migliorare la riproducibilità quantitativa e l'interpretazione dei risultati sperimentali.