PATRIZIO SEVERINO (*)

Meccanismo di reazione e complesso attivato (**)

Reaction mechanism and activated complex concept.

Summary - The reaction absolute rate theory was formulated in 1935 by Eyring, Evans and Polanyi. It is based on quantum mechanical methods developed in 1932 by Pelzer and Wigner to calculate the absolute rate of simple chemical reactions using the properties of their potential energy iper-surface.

The basic concept of this theory is the activated complex, from which it is derived the name of mathematical method used to resolve the kinetic equations, Eyring showed it was to have been a compound very similar to molecules, but in that time the experimental measures of mean life time τ of activated complexes resulted equal to zero and this has implicated the operative definition of two types of reaction intermediates: virtual ($\tau = 0$) and real ($\tau \neq 0$) molecules, which correspond to a maximum and a minimum of potential energy iper-surface, respectively.

In 1988 Zewail used laser pulses of femtosecond (10^{-15}s) duration and showed it is possible to probe the nuclear motions throughout formation and break-up of the activated complex. This confirms the Eyring's thesis and permits to define only one ontological status for all chemical objects independently by the profile of potential energy iper-surface, in agreement with Del Re and Severino.

1. Introduzione storica.

1.1. *Il tempo di vita medio.*

Prima della formulazione delle leggi della cinetica chimica (la legge di azione di massa fu formulata nel 1864 da C.M. Guldberg and P. Waage [1-2]),

(*) Institute of Molecular Scienze. 38 Nishigonaka, Myodaiji - Okazaki 444, Aichi - Japan. — *Indirizzo in Italia*: Via San Domenico, 15 - 80127 Napoli.

(**) Relazione presentata al VII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997).

Wilhelmy [3] nel 1850 misurò la velocità di conversione di una soluzione acida di saccarosio in glucosio e fruttosio. Egli derivò la seguente equazione:

$$N = N_0 e^{-k_1 t} \tag{1}$$

dove N è il numero di molecole che sono presenti nel sistema al tempo t, N_0 il numero di molecole di partenza ($t = 0$) e k_1 è una quantità chiamata costante di velocità del primo ordine. La derivata di N rispetto a t è:

$$dN = -k_1 N_0 e^{-k_1 t} dt \Leftrightarrow -dN = k_1 N_0 e^{-k_1 t} dt \tag{2}$$

che è la definizione della velocità di reazione per una cinetica del primo ordine. Infatti, $-dN$ è il decremento del numero di molecole per l'intervallo di tempo $(t, \ell + dt)$ e dN è uguale al numero di molecole che si sono decomposte nell'intervallo dt. Il tempo di vita totale τ di queste molecole è dato moltiplicando $-dN$ per t:

$$\tau = -dNt = k_1 N_0 t e^{-k_1 t} dt \tag{3}$$

Ovviamente, se si lascia decorrere la reazione per un tempo infinito, tutte le molecole si decomporranno ed il tempo di vita totale di tutte le molecole considerate sarà dato dall'integrale fra 0 e $+\infty$ del suddetto prodotto, diviso per il numero totale di molecole:

$$<\tau> = \frac{k_1 N_0 \int_0^\infty t e^{-k_1 t} dt}{N_0} = k_1 \int_0^\infty t e^{-k_1 t} dt = \frac{1}{k_1} \tag{4}$$

Allora, *il tempo di vita medio per una reazione che segue una cinetica del primo ordine è uguale al reciproco della costante della velocità di reazione del primo ordine.*

Per $n > 1$ il tempo di vita medio è uguale a:

$$<\tau> = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\, c_0^{n-1}\, k_n \ln 2} \tag{5}$$

dove n è l'ordine della reazione, c_0 è la concentrazione iniziale dei reagenti e k_n è la costante di velocità di ordine n. Si nota immediatamente che $<\tau>$ può essere eguale a zero se e solo se il denominatore risulta eguale ad ∞. Tuttavia, sperimentalmente si osserva che:

1) non ci sono reazioni chimiche con $n > 3$;

2) $c_0 = \infty$ e $k_n = \infty$ non hanno significato chimico.

Di conseguenza, *per ragioni chimiche* $<\tau>$ *non può essere uguale a zero* e ciò mostra come nel Corpus Teorico della Chimica tutti gli aggregati di atomi e/o molecole devono essere considerati oggetti esistenti.

1.2. *L'ipotesi riduzionistica e l'esistenza delle molecole.*

La legge di Avogadro, presentata come ipotesi nel 1811 [4], fu la prima legge che considerò le molecole oggetti esistenti anziché «ipotesi di lavoro». È ben noto [5-8] che questa concezione fu accettata dai chimici dopo molte diatribe e dopo che, nel 1886, Jacobus Henricus van't Hoff [9] utilizzò i dati sperimentali ottenuti da Pfeffer [10] per enunciare le leggi delle soluzioni diluite, che estendono la legge di Avogadro alle soluzioni.

Tuttavia, l'ipotesi riduzionistica (nota *a*) considera oggetti ontologici (cioè esistenti) solo quelli che non hanno gradi interni di libertà, ovverossia quelli aventi parametri interni (come massa, carica, spin ecc.) fissati per legge di Natura e non per combinazione dei parametri interni di altre particelle. Questa assunzione è detta *nomologica* (dal greco νόμος, *legge* e λόγος, *studio*).

Di conseguenza, secondo questa ipotesi i quarks e i leptoni sono «reali» (cioè oggetti ontologici), mentre le entità chimiche tornano ad essere concetti di comodo, nonostante l'opinione di molti autori [11-15], secondo i quali:

«Una molecola è un insieme di atomi dotato di proprietà strutturali caratteristiche, anche se è possibile distruggerla ed ottenerne protoni, neutroni, elettroni ed altre particelle subatomiche».

In altre parole, l'*unità* di un oggetto fisico è una condizione necessaria e sufficiente per caratterizzarlo da un punto di vista ontologico.

2. Definizioni.

2.1. *Il meccanismo di reazione.*

Il concetto di legame chimico permette di riconoscere le sostanze chimiche e le loro trasformazioni allo stesso modo in cui si riconosce un elettrone (od un'altra particella subatomica) dalla sua massa, carica elettrica, spin, numero barionico ecc. Infatti, una reazione chimica rappresenta un evento in cui alcuni legami chimici vengono rotti ed altri si formano da collisioni atomiche (ioniche) e/o molecolari.

Il passaggio dalle molecole di partenza (dette reagenti) a quelle finali (prodotti) può essere effettuato in uno o più stadi. Ogni stadio viene detto processo elementare e l'*insieme dei processi elementari è chiamato meccanismo di reazione.*

Spesso però i dati sperimentali a disposizione non determinano in modo univoco i processi elementari e quindi, in attesa di dati ulteriori, per la stessa reazione vengono proposti svariati meccanismi.

2.2. *Il complesso attivato.*

La teoria che a tutt'oggi permette il calcolo della velocità assoluta di reazione fu formulata nel 1935 da Eyring [16-17], Evans and Polanyi [18]. È basata su:

a) metodi quantomeccanici (il primo fu formulato nel 1932 da Pelzer e Wigner [19]), per calcolare l'ipersuperficie di energia potenziale facendo uso dell'approssimazione adiabatica (nota *b*);

b) metodi meccanico-statistici, per calcolare la velocità assoluta di reazione.

La figura 1 mostra l'energia potenziale dei reagenti *A* e *B* in funzione dello svolgimento di un processo elementare (supposto essere una collisione bimolecolare in fase gassosa) che è chiamato coordinata di reazione.

L'energia potenziale raggiunge un massimo e *l'aggregato di atomi che corrisponde alla regione sita in prossimità del massimo è chiamato complesso attivato.* La configurazione corrispondente al picco dell'energia potenziale è chiamata lo stato di transizione della reazione.

Allo stato di transizione, il moto lungo la coordinata di reazione corrisponde a moti collettivi complicati di tutti gli atomi contenuti nel complesso.

Utilizzando la meccanica statistica Eyring mostrò che il complesso attivato

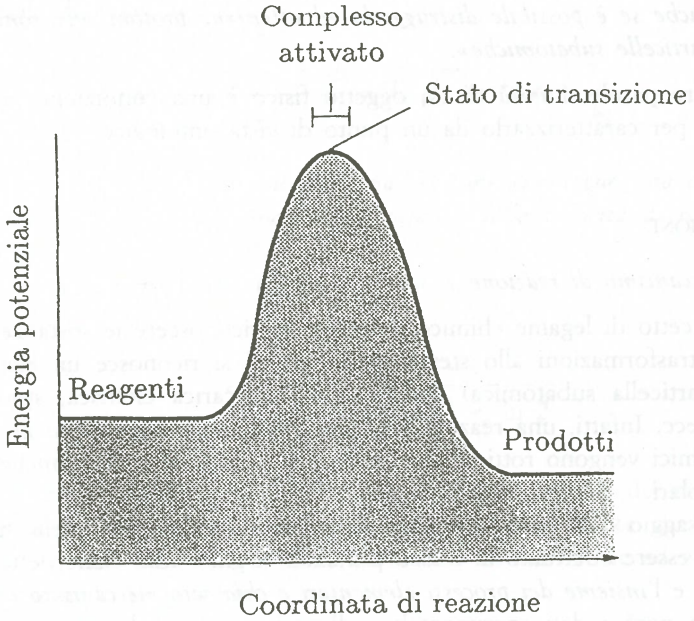

Fig. 1 - Energia potenziale dei reagenti *A* e *B* in funzione dello svolgimento di un processo elementare (supposto essere una collisione bimolecolare in fase gassosa).

doveva essere simile ad una molecola ed il suo moto lungo la coordinata di reazione ne causa la decomposizione con una costante di velocità data da:

$$K = \chi \frac{K'T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = \chi \frac{K'T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} \; e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \qquad (6)$$

dove $\frac{K'T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}$ è la frequenza di passaggio (che è possibile considerare, in prima approssimazione, uguale alla costante A dell'equazione di Arrhenius [20]), del complesso attivato attraverso lo stato di transizione, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ è la differenza fra l'energia libera dello stato di transizione e quella dei reagenti, χ è il coefficiente di trasmissione, che dà la probabilità di andare dallo stato di transizione allo stato finale (ossia i prodotti). In molti casi (tranne nelle trasformazioni non adiabatiche) χ è compreso nell'intervallo (0.5, 1).

Secondo Eyring χ è l'unico parametro che non può essere calcolato con metodi di meccanica statistica (e a tutt'oggi non ci sono metodi per calcolare χ teoricamente) perché esso è legato alla struttura del complesso attivato. Inoltre, a quei tempi le misure sperimentali del tempo di vita medio dei complessi attivati risultarono uguali a zero e ciò implicò la definizione operativa di due tipi di intermedi di reazione: virtuali ($\tau = 0$) e reali ($\tau \neq 0$), che corrispondono rispettivamente ad un massimo ed a un minimo dell'ipersuperficie di energia potenziale.

Ad esempio, l'intermedio di Wheland [21] viene considerato una molecola reale e posto in corrispondenza con un minimo relativo dell'ipersuperficie di energia potenziale (in generale, tutti gli intermedi delle reazioni del tipo S_N2 vengono posti in corrispondenza a minimi relativi di tale ipersuperficie [22]).

3. L'osservazione sperimentale del complesso attivato.

La questione dell'esistenza degli intermedi di reazione è stata sempre risolta pragmaticamente, cioè *un intermedio è da considerarsi ipotetico fino a che non venga osservato sperimentalmente.*

Ad esempio, lo ione nitronio [23] fu considerato ipotetico fino a che gli spettri Raman confermano la sua esistenza.

Allo stesso modo, fin dal 1988 è possibile osservare (e considerare esistenti) tutti i complessi attivati bimolecolari. Infatti, nel 1988 Zewail [24] utilizzò pulsazioni laser di 10^{-15}s per seguire i moti nucleari di molecole biatomiche (come H_2 ed I_2) attraverso la formazione e la rottura del complesso attivato. Così, sulla base anche delle osservazioni sperimentali [25-26] fatte nel 1984, mostrò come fosse possibile localizzare un'eccitazione di un dato legame e come *lo spettro del complesso attivato sia una caratteristica dello stato di transizione, differente dagli spettri dei reagenti e dei prodotti.*

Quindi, gli esperimenti di Zewail confermano (sia pure per le sole reazioni bimolecolari) l'ipotesi di Eyring e permettono di definire un solo status ontologico per *tutti* gli enti chimici, indipendentemente dal profilo dell'energia potenziale.

4. Conclusioni.

Nel 1985 Del Re e Severino [27] mostrarono il potere euristico dei modelli di spiegazione chimica e dei concetti in essi contenuti (valenza, meccanismo di reazione, intermedio di reazione, legame chimico ecc.), con cui è possibile assegnare la «catena di cause materiali» (cioè l'insieme delle strutture molecolari intermedie nella reazione considerata) di tutte le trasformazioni chimiche. Inoltre, Del Re e Severino considerarono ridondanti la divisione in intermedi «reali» e «virtuali», proponendo di estendere il concetto di sistema molecolare osservabile ad ogni configurazione la cui evoluzione temporale fosse sufficientemente lenta da essere trascurabile durante il tempo di osservazione. In questo modo, lo status ontologico dei complessi attivati viene ad identificarsi con gli intermedi «reali», in accordo pieno con le osservazioni di Zewail. Inoltre, il concetto di intermedio di reazione diventa logicamente indipendente dal calcolo quantistico dell'ipersuperficie di energia potenziale, che può quindi essere utilizzata solo per *descrivere* numericamente la relazione temporale

$$\text{reagenti} \Rightarrow \text{prodotti}$$

ma non ha potere euristico perché la sua interpretazione teorica (ed ontologica) delle reazioni chimiche è in contrasto con le osservazioni di Zewail suddette.

NOTE - GLOSSARIO

a) l'ipotesi riduzionistica.
La versione contemporanea del materialismo scientifico fondato dagli atomisti dell'antica Grecia è l'ipotesi riduzionistica. Secondo questa ipotesi, la realtà che ci circonda e comprende è fatta da unità indivisibili (oggi i quark e i leptoni, domani chissà) che si aggregano fra di loro in svariati modi, ai quali per comodità vengono dati dei «nomi d'insieme». Così il nome «protone» (o anche «neutrone») sta ad indicare l'insieme di tre quark, mentre il nome «atomo» equivale a dire «protoni + neutroni + elettroni» (dove gli elettroni sono dei leptoni). Secondo questa definizione, il nome «molecola» è sinonimo di «atomo» perché entrambi indicano un insieme di protoni, elettroni e neutroni;

b) l'approssimazione adiabatica.
L'approssimazione di Born-Oppenheimer suppone che i nuclei degli atomi siano fissi nello spazio. Con questa approssimazione l'equazione di Schrödinger viene risolta ottenendo un valore dell'energia ed una funzione d'onda elettronica che dipendono parametricamente dalle coordinate nucleari.
Nei casi in cui è valida l'approssimazione di Born-Oppenheimer è valida anche *l'approssimazione adiabatica* (o *principio di Ehrenfest*), secondo cui se il moto dei nuclei perturba quello degli elettroni in modo infinitamente lento, il sistema oggetto di studio permane indefinitamente nello stato stazionario in cui si trovava all'inizio della perturbazione.

BIBLIOGRAFIA

[1] C.M. Guldberg et P. Waage, *Etudes sur les affinités chimiques,* Brogger & Christie, Christiana (1867).
[2] C.M. Guldberg et P. Waage, *I. Prakt. Chem.*, *2*, 19, 69-114 (1879).
[3] L. Wilhelmy, *Poggendorfs Ann. Physik*, *81*, 413-433, 499-526 (1850).
[4] A. Avogadro, *J. de Phys.*, *73*, 58 (1811); respinted in *Alembic Reprints,* No. 4, Livingstone, Edinburgh (1961).
[5] A.W. Williamson, *J. Chem. Soc.*, *22*, 328, London (1869).
[6] W.H. Brock and M. Knight, *Isis*, *56*, 5 (1965).
[7] *Quoted in Atomic Debates* (W.H. Brock, Ed.), p. 8, Leicester University Press, Leicester (1967).
[8] M.J. Nye, *Molecular Reality*, Elsevier, New York (1972).
[9] J.H. van't Hoff, *Arch. Nécrl. des Sci. Exactes et Nat.*, *20*, 239 (1886); reprinted in *Alembic Reprints*, No. 19, Livingstone, Edinburgh (1961).
[10] W. Pfeffer, *Osmotische Untersuchungen*, Engelmann, Leipzig (1877).
[11] M.L. Dalla Chiara and G. Toraldo di Francia, *Individuals, Kinds and Names in Physics, Versus*, *40* (1985).
[12] M.L. Dalla Chiara and G. Toraldo di Francia, *Le teorie fisiche,* Boringhieri (1981).
[13] B. D'Espagnat, *A la recherche du réel. Le regard d'un physicien*, Gauthier Villars (1981).
[14] B. D'Espagnat, *Une incertaine réalité,* Gauthier Villars (1985).

[15] G. Toraldo di Francia, *Le cose e i loro nomi,* Laterza (1986).
[16] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, *3*, 107 (1935).
[17] H. Eyring, «The activated complex and the absolute rate of chemical reactions», *Chem. Rev.*, *17*, 65 (1935).
[18] M. Evans and M. Polanyi, «Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities especially in solution», *Trans. Farad. Soc.*, *31*, 875 (1935).
[19] H. Pelzer and E. Wigner, *Z. Physik Chem.*, *B*, *15*, 445 (1932).
[20] S.A. Arrhenius, «Über die Reactionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren», *Zeits. für physikalische Chemie*, *IV*, 226 (1889).
[21] C. Ingold, «Principles of an electronic theory of organic reactions», *Chem. Rev.*, *XV*, 225 (1931).
[22] C. Ingold, *Structure and mechanisms in organic chemistry*, Ithaca, N.Y. (1953).
[23] N.L. Allinger et al., *Nitration reactions*, in *Organic Chemistry*, Worth Publishers, Inc. (1972).
[24] A.H. Zewail, *Science*, *242*, 1645 (1988).
[25] P.M. Felker and A.H. Zewail, *Phys. Rev. Lett.*, *53*, 501 (1984).
[26] N. Bloembergen and A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, *88*, 5459 (1984).
[27] G. Del Re and P. Severino, *Meccanismi di reazione e spiegazione chimica*, 1° Congresso di Storia e Fondamenti della Chimica, Torino, 2-4 Febbraio 1985.

Il testo del contributo è stato riprodotto sulla base del manoscritto originale dell'Autore. Non sono pervenute in tempo utile correzioni e modifiche della prima bozza tipografica.