Cinetica chimica perché si vuole determinare la velocità di una reazione.

Le dicono quante unità di prodotto scompaiono.

Le equazioni di bilancio (equazioni differenziali) prendono in input le .

Bisogna stimare le : **velocità di reazione,** usiamo un approccio statistico: la **Transition State Theory (TST).** Può essere transazionale o variazionale.

Se **costruiamo il PES in funzione delle distanze fra i bond** (vedi prime lezioni), (l’idrogeno è esattamente lungo linea del bond di ).

Inizialmente c’è una repulsione, poi un idrogeno (di quelli dell’) si stacca e si unisce a quello singolo perché gli conviene a livello energetico.

La **curva di minima energia che connette prodotti e reagenti è il** **MEP (o coordinata curvilinea):** Minimum Energy Path**:** è il cambiamento da prodotti a reagenti, ed è 1D.

In ogni punto di questa coordinata c’è una configurazione del sistema.

Al variare di (coordinata curvilinea) abbiamo come variano le .

Per abbiamo energia zero.

Queste coordinate semplificano la vita, perché abbiamo **una sola coordinata che descrive come cambia il sistema da una configurazione all’altra.**

Ora **descrivo il moto lungo come traslazione** fissando tutti gli altri moti in equilibrio.

* In questo modo, posso dire che per una molecola stabile ho 3 gradi di libertà (xyz). Nell’approssimazione rrho ho 3 per traslazione, 3 per rotazione e 3N-6 per vibrazione.   
  Definiamo il punto di non ritorno (il massimo) come **stato di transizione**: è per forza sul MEP.

Il passaggio di stato avviene tante volte quante la probabilità di stare sul punto di non ritorno, diviso il numero di attraversamenti.

La costante cinetica è definiamo

**Strada convenzionale**: prediamo il punto di sella del PES, che è il massimo lungo la coordinata.

**Strada variazionale**: prendo tutti i punti del cammino lungo e prendo la struttura lungo che minimizza il flusso. Per calcolare la coordinata di reazione, devo fare un calcolo **IRC**: Intrisic Reaction Coordinate. (a partire dal TST fa passi di ottimizzazione verso reagenti e prodotti). Ricostruisce il PES in questo modo.

Immagine che contiene testo, lavagna, calligrafia, ardesia

Descrizione generata automaticamente

Non è facile trovare i punti di minimo che hanno tutte le derivate nulle tranne una (quella lungo la coordinata di reazione che deve essere < 0). Devo quindi avere un buon guess iniziale per arrivare a trovare questo punto.

**Effetto tunnel** avviene **dato che la massa dell’idrogeno è bassa**, la probabilità di passare la barriera energetica (che è bassa per assunzione) anche a temperatura bassa non è nulla. Per questo avviene anche a temperature basse.

La frequenza immaginaria del TST è la . È immaginaria perché (che è la derivata seconda lungo la coordinata di reazione) è negativa. Tanto più la è alta, tanto più la parabola è stretta.

Con frequenze immaginarie > ci possiamo aspettare tunneling a temperatura ambiente.

k costante cinetica.

A temperature basse è molto alta: nessuna molecola passa a 100 K se non per effetto tunnel.

(partizione alta -> passa per forza grazie a tunnel).