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

La

Ci dice quante unità di prodotto scompaiono.

Può essere la somma di tante reazioni che avvengono in parallelo, ed è la somma di queste:

Quindi è proporzionale al coefficiente stechiometrico e delle velocità note della specie .

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

Bisogna stimare le : **velocità di reazione,** ci sono 3 approcci per farlo:

* MD reattivi (ReaxFF o machine learning)
* BoMD: Born Oppenheimer con la forza calcolata come gradiente dell’energia, e la usi nell’equazione di newton: in questo modo ricavi l’accelerazione e quindi la posizione.  
  Problemi: per simulazioni di un ps devi fare molti step per simulare gli atomi più leggeri.   
  In più, le reazioni durano secondi... In più, usiamo Born Oppenheimer, che è un’approssimazione
* Full quantum dynamics: usi campi di forza quantistici e integri l’equazione di schrodinger

Noi vedremo l’approccio **Transition state theory (TST),** che è un approccio statistico.

Può essere:

* Convenzionale
* Variazionale
* VRC-TST

Se costruiamo la PES in funzione delle distanze fra i bond (vedi prime lezioni), la reazione avviene se l’approccio dell’idrogeno avviene esattamente nella linea del bond di .

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

Rivedi il plot fatto all’epoca con le curve di iso-livello.

La curva di minima energia che connette prodotti e reagenti è il **MEP: Minimum Energy Path:** coordinata curvilinea che stabilisce 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 ci 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.

Frequenza di attraversamento è il rapporto di funzioni di partizioni dello stato di transizione con i reagenti .

La costante cinetica è

E 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.

Ci aspettiamo una cosa del genere.

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.

Devo vedere come varia l’energia rispetto alla distanza.

La IRC va verso i prodotti e verso i reagenti per ricostruire il MEP.