

ESTUDO DA REAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO COM O RADICAL NITRATO

Aluna: Maria Clara Leite Scaldaferrri
Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás venenoso e corrosivo em seu estado natural. Água, solo e vegetação emitem H₂S no ambiente. Além disso, bactérias anaeróbicas redutoras de enxofre obtêm sua energia pela oxidação de substâncias orgânicas, produzindo H₂S. Contudo, cerca de 10% da emissão total de H₂S são através de atividade antropogênica, principalmente em refinarias de petróleo pelo processo de hidrodessulfurização que libera enxofre pela ação do hidrogênio. Outras emissões antropogênicas de H₂S incluem fornos de coque, fábricas de papel e indústrias de couro. A concentração típica de H₂S no ar limpo é em torno de 0,1 ppb e pode alcançar valores muito altos, causando mortes em massa. Concentrações acima de 1 ppb e 100 ppb foram medidas nas proximidades de indústrias e vulcões, respectivamente. [1]

H₂S não fotoliza em comprimentos de onda longos, acima de 290 nm, mas pode reagir com OH e radical NO₃ na atmosfera. O mecanismo de fotooxidação de H₂S por radicais OH foi bem estudado na literatura. A reação entre H₂S e O₃ é muito lenta para ser relevante na troposfera, deixando o H₂S livre para que seja atacado pelos radicais OH e NO₃ como as maiores rotas potenciais de oxidação na atmosfera. [2] Este mecanismo de fotooxidação é razoavelmente simples pois a oxidação pode ser iniciada pelo radical OH de dia, exemplificado pela reação 1 abaixo, ou pelo NO₃ a noite, exemplificado pela reação 2. As reações subsequentes envolvem O₂, O₃ e NO₂, como é mostrado na Figura 1, e o produto mais importante é o dióxido de enxofre, SO₂. O H₂S pode se solubilizar na fase aquosa por possuir um coeficiente de Henry de 0,102 mol L⁻¹ atm⁻¹ em temperaturas e pressões atmosféricas. Com isso, a oxidação de H₂S pelos radicais OH e NO₃ pode ocorrer também em fase aquosa. Essas reações são mostradas abaixo com seus respectivos coeficientes de velocidade:

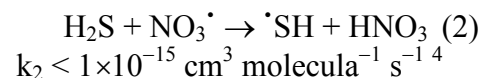
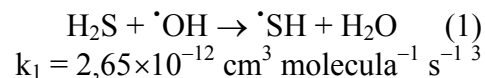
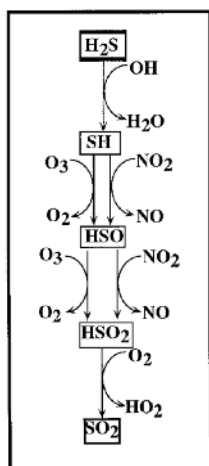


Figura 1. Fotooxidação do H₂S iniciada pelo radical OH, durante o dia.

A reação 1 na fase gasosa foi estudada por muitos pesquisadores e revisada muitas vezes literatura.[3,5-15] Por outro lado, o coeficiente de velocidade para a reação 2 na fase gasosa foi somente estimado por poucos pesquisadores.[16-19] É importante notar que o H₂S é um gás difícil de manipular em laboratório. Devido, talvez a essas dificuldades experimentais, esta mesma reação em fase aquosa nunca foi estudada nem teoricamente, nem experimentalmente. Portanto, cálculos *ab initio* parecem ser uma alternativa para a compreensão da química atmosférica do H₂S e promover um melhor conhecimento da redução de compostos de enxofre na química atmosférica noturna. Além dessas motivações, o conhecimento sobre o estado de transição para esta reação nunca foi reportado na literatura. Em vista dessas informações, a proposta deste estudo é apresentar uma caracterização teórica de alto nível inédita deste sistema reacional utilizando uma metodologia de primeiros princípios em Química Quântica.

Objetivo

O objetivo deste estudo é obter informações de propriedades termodinâmicas e de cinética química desta importante reação química e prover uma melhor descrição deste sistema reacional, descrevendo os estados de transição e intermediários em condições reais da atmosfera. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi a metodologia de primeiros princípios utilizada neste projeto. Apesar de a proposta inicial ser apenas a realização dos cálculos da reação na fase gasosa, os resultados preliminares destes cálculos na fase aquosa são mostrados neste relatório para justificar a realização continuada deste projeto em um segundo ano.

Metodologia

Os cálculos eletrônicos foram realizados com o software Gaussian 03.[20] A geometria dos reagentes, produtos e estados de transição foram otimizados com a ajuda de gradientes analíticos usando o algoritmo de Berny com coordenadas internas redundantes até achar um ponto estacionário na superfície de energia potencial. O método DFT[21-23] foi aplicado a este cálculo usando o funcional híbrido B3LYP,[24] que utiliza o funcional de correlação não-local fornecido pela expressão de LYP e o funcional VWN III para correlação local.[25] O balanço entre o método Hartree-Fock (HF) e DFT em funcionais híbridos foi inicialmente usado para obter informações sobre a geometria e frequências, harmônicas e anarmônicas, dos reagentes, produtos e estados de transição. Os cálculos foram também realizados com o método *coupled cluster* com excitações simples e duplas (CCSD).[26,27] As funções de base 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd) e cc-pVTZ foram usadas para verificar a convergência dos cálculos neste projeto. As estabilidades das funções de onda HF foram testadas com respeito ao relaxamento de várias restrições: permitindo um determinante HF restrito tornar-se não-restrito, permitindo os orbitais tornarem-se complexos e reduzindo a simetria dos orbitais. Se alguma estabilidade for achada, a função de onda é reotimizada com a redução apropriada na restrição. Então, repetem-se os testes de estabilidade e reotimização até encontrar uma função de onda estável. Com isso, esta nova função de onda estável é utilizada em subseqüentes cálculos. As energias *single-point* para os reagentes, estados de transição e produtos foram calculadas usando o método CCSD incluindo excitações triplas perturbativas, CCSD(T)[28], com a função de base 6-311++G(3df,3pd).

Os estados de transição foram encontrados com cálculos prévios de frequência, que nos auxiliou a determinar a frequência vibracional imaginária relacionada ao caminho da reação. As coordenadas de reação intrínsecas (IRC) foram calculadas para seguir o caminho da reação entre H₂S e NO₃ e confirmar que a estrutura do estado de transição é realmente um ponto de sela do caminho da reação. As geometrias iniciais do estado de transição e as constantes de forças

computadas em coordenadas cartesianas foram utilizadas como um ponto de partida para seguir o caminho em ambas as direções. A matriz de Forças Cartesianas foi diagonalizada para obter a frequência vibracional imaginária. Esta última foi especificada para seguir o caminho da reação entre H₂S e NO₃. Este procedimento é bem descrito na literatura.[20]

O Modelo do Contínuo Polarizado (PCM)[29] foi aplicado para otimizar os reagentes, estados de transição e produtos numa cavidade criada através de uma série de esferas superpostas simulando a água como um meio dielétrico polarizável. O modelo topológico das esferas superpostas foi calculado usando as informações sobre raio atômico definido pelo campo de força universal (UFF), incluindo esferas individuais para átomos explícitos de hidrogênio. O PCM é baseado na descrição de um solvente como um meio contínuo macroscópico possuindo algumas propriedades como constante dielétrica, coeficiente de expansão térmica, etc. Neste processo, o soluto é embebido numa cavidade de um meio dielétrico como o descrito acima. As interações soluto-solventes são descritas em termos de campo reacional devido à presença de um meio elétrico, que age como perturbação no Hamiltoniano do soluto através de seu potencial de reação. Com isso, calcula-se a energia livre de solvatação para os reagentes, estados de transição e produtos para avaliar os efeitos de solvatação na reação estudada. Este modelo tem sido descrito em detalhes na literatura.[29]

Os cálculos de frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas das estruturas otimizadas foram usados para gerar as energias do ponto zero (ZPE), entalpias (H), entropias (S), energias livres de Gibbs (G) e as correções do ponto zero. A energia livre de Gibbs padrão na fase aquosa (G_{aq}) é calculada adicionando a energia livre de solvatação (G_{solv}), determinada no cálculo PCM, à energia livre de Gibbs na fase gasosa, G_g.

$$G_{aq} = G_g + G_{solv}$$

As propriedades termodinâmicas dos reagentes, produtos e estados de transição são calculadas a 1 atm e 298 K utilizando métodos padrões de mecânica estatística para avaliar a função de equilíbrio de partição. Todas as energias para os reagentes, estados de transição e produtos foram corrigidas pelas energias do ponto zero (ZPE). A constante de velocidade, $k_{TST}(T)$, para a reação H₂S+NO₃ é calculada usando a Teoria do Estado de Transição que nos fornece:

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T Q^\ddagger}{h Q_{H_2S} Q_{NO_3}} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger_o}{RT}\right) = \kappa k_{TST}(T)$$

onde k_B e h são as constantes de Boltzmann e Plank, respectivamente, κ é o coeficiente de transmissão, Q^\ddagger é a função de equilíbrio partição por unidade de volume para o estado de transição, Q_{H_2S} é a mesma função para a molécula H₂S, Q_{NO_3} é a mesma função para o radical NO₃ e E_0 é a energia do nível mais baixo do estado de transição relativa àquelas dos níveis mais baixos dos reagentes.

Resultados e Discussões

Os cálculos de geometrias, frequências harmônicas e anarmônicas (cm⁻¹), e energias para os reagentes, estados de transição e produtos no vácuo foram feitos usando o funcional B3LYP com as funções de base 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd) e cc-pVTZ. De acordo com as tabelas

abaixo, as frequências harmônicas estão apresentadas na primeira linha dos resultados de frequência para cada metodologia e as frequências anarmônicas estão apresentados na segunda linha. Os resultados utilizando a metodologia CCSD não foram satisfatórios para NO_2 , como explicado abaixo, portanto não serão apresentados neste projeto. As geometrias são mostradas na Figura 1. Finalmente, o modelo PCM foi usado para estimar as energias livres de solvatação para os reagentes, produtos e estados de transição. Abaixo, os resultados obtidos são apresentados para as espécies H_2S , NO_3 , SH, H_2SO , NO_2 e são comparados com os resultados publicados na literatura.

H_2S . Este composto reage com o radical NO_3 e produz SH e HNO_3 em fase gasosa e aquosa. O comprimento de ligação, ângulo de ligação e frequências vibracionais para a molécula H_2S foram calculados pelo método DFT com as funções de base mencionadas acima. Estes resultados são mostrados na Tabela 1. Os resultados teóricos apresentados neste projeto estão em excelente acordo com os dados experimentais.[30] Enquanto que o B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ oferecem melhores resultados para o comprimento de ligação S-H, os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/cc-pVTZ oferecem melhores resultados para as frequências vibracionais $\omega(\text{cm}^{-1})$, e os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(3df,3pd) oferecem melhores resultados para ângulo de ligação H-S-H. O cálculo utilizando a aproximação anarmônica corrigiu significativamente demasiada as frequências ω_2 e ω_3 . No entanto, a frequência anarmônica ω_1 concordou melhor com os dados experimentais do que as frequências harmônicas.

Método	S-H (Å)	H-S-H ($^\circ$)	ω_1	ω_2	ω_3
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,348	92,5	1207	2681	2697
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,342	92,5	1211	2695	2708
B3LYP/cc-pVTZ	1,344	92,6	1189	2546	2555
Experimental ³⁰	1,328	92,2	1208	2685	2699
			1182	2562	2572
			1183	2615	2628

Tabela 1. Distância de ligação S-H, ângulo de ligação H-S-H e frequências harmônicas e anarmônicas da molécula H_2S .

NO_3 . O comprimento de ligação N-O, o ângulo de ligação O-N-O e as frequências vibracionais foram calculados pelo método DFT como mostrado na Tabela 2. Infelizmente, não é possível comparar os dados de comprimento de ligação e ângulo de ligação do radical NO_3 , no entanto os resultados parecem ser satisfatórios e de acordo com o esperado. Os resultados teóricos de frequências vibracionais $\omega(\text{cm}^{-1})$ deste projeto estão novamente em excelente acordo com os dados experimentais.[31,32] O cálculo utilizando a aproximação anarmônica corrigiu as frequências ω_1 e ω_3 , comparadas com os valores experimentais. Já as frequências ω_4 e ω_6 as frequências harmônicas se aproximam mais dos valores experimentais. Não há dados experimentais para as frequências ω_2 e ω_5 .

Método	N-O (Å)	O-N-O (°)	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,234	120,0	283	288	801	1108	1116	1133
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,230	120,0	232	238	810	1112	1116	1136
			512	455	787	851	828	978
B3LYP/cc-pVTZ	1,231	120,0	204	209	809	1106	1109	1130
			380	298	783	745	719	1035
Experimental[31,32]	-	-	360	-	762	1050	-	1492

Tabela 2. Distância de ligação N-O, ângulo de ligação O-N-O e frequências harmônicas e anarmônicas da molécula NO_3 .

SH. O comprimento de ligação e a frequência vibracional foram calculados pelo método DFT, como mostrado na Tabela 3. Os resultados deste projeto estão novamente de acordo com os dados experimentais.[33,34] Enquanto que o método B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ forneceram melhores resultados para os comprimentos de ligação, o método B3LYP/6-311++G(d,p) forneceu melhor resultado para a frequência vibracional $\omega(\text{cm}^{-1})$. Como a molécula SH é uma molécula diatômica, a frequência harmônica e anarmônica são muito próximas, não havendo a necessidade de se calcular a frequência anarmônica neste caso.

Método	S-H (Å)	ω_1
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,353	2662
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,346	2677
B3LYP/cc-pVTZ	1,350	2666
Experimental	1,345[34]	2509[33]

Tabela 3. Distância de ligação S-H e frequência harmônica da molécula SH.

H_2SO (fora do plano). Existem apenas dois cálculos teóricos para esta molécula na literatura.[35,36] Os cálculos deste projeto estão expostos na Tabela 4. Os comprimentos de ligação estimados em nossos cálculos estão em excelente acordo com os dois estudos anteriores. Os valores de ângulos de ligação fornecidos pelos métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/6-311++G(3df,3pd) são maiores do que os encontrados na literatura. Porém, o método B3LYP/cc-pVTZ forneceu resultados excelentes quando comparados com estes dados. Para os comprimentos de ligação, o método B3LYP/cc-pVTZ também ofereceu melhores resultados. Infelizmente, não existe dados sobre as frequências vibracionais $\omega(\text{cm}^{-1})$ destas moléculas na literatura. A correção da aproximação anarmônica foi significativa.

Método	H-S (Å)	S-O (Å)	H-S-O (°)	H-S-H (°)	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	Ref.
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	1,343	1,546	125,0	109,9	970	1026	1066	1213	2320	2331	Esta
B3LYP/ 6- 311++G(3df,3pd)	1,334	1,510	124,6	110,8	990 965	1061 1037	1102 1083	1241 1196	2365 2200	2371 2207	Esta
B3LYP/ cc-pVTZ	1,390	1,500	108,9	87,1	979 953	1053 1031	1092 1073	1231 1184	2313 2154	2325 2166	Esta
UMP2=full/ 6-31G(d)	1,375	1,504	110,3	87,0	-	-	-	-	-	-	[35]
MP2/ 6-311+G(3df,2p)	1,368	1,485	108,8	87,5	-	-	-	-	-	-	[36]
CASSCF[14,10]/ 6-311+G(3df,2p)	1,356	1,484	108,9	89,0	-	-	-	-	-	-	[36]

Tabela 4. Distâncias de ligação H-S e S-O, ângulos de ligação H-S-O e H-S-H e frequências harmônicas e anarmônicas da molécula H₂SO (fora do plano).

NO₂. As informações referentes a esta molécula estão apresentadas na Tabela 5. Com exceção da metodologia CCSD, os resultados, mais uma vez, estão em excelente acordo com os dados experimentais.[37] Algumas vezes, o método CCSD não descreve bem moléculas com ressonância como o NO₂ e HNO₃. Apesar disto, esta metodologia explicou bem os resultados do radical NO₃ por algum motivo não conhecido na literatura. Sabe-se, porém que são necessários métodos mais sofisticados de múltipla referência para estas moléculas. Por este fato, a metodologia CCSD mostrou-se insatisfatória para este sistema e não será apresentada neste projeto. O método B3LYP/6-311++G(3df,3pd) forneceu melhores resultados para o comprimento de ligação N-O, os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/cc-pVTZ forneceram melhores resultados para o ângulo de ligação O-N-O e os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/cc-pVTZ forneceram melhores resultados para as frequências vibracionais $\omega(\text{cm}^{-1})$. Esses resultados estão novamente de acordo com a literatura. Mais uma vez, o cálculo utilizando a aproximação anarmônica concordou melhor com todos os valores de frequência experimentais.

Método	N-O (Å)	O-N-O (°)	ω_1	ω_2	ω_3
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,197	134,4	765	1392	1703
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1,193	134,5	767 758	1395 1367	1702 1650
B3LYP/cc-pVTZ	1,190	134,4	767 758	1392 1364	1697 1644
Experimental[37]	1,194	133,5	757	1358	1656

Tabela 5. Distância de ligação N-O, ângulo de ligação O-N-O e frequências harmônicas e anarmônicas da molécula NO₂.

A reação H₂S+NO₃. A reação H₂S+NO₃ possui dois canais de reação, a abstração do hidrogênio da molécula H₂S e a adição do oxigênio na molécula H₂S. Os canais de reação são mostrados na Figura 1. A figura 1a representa o canal de abstração, onde se pode visualizar a molécula do

estado de transição deste canal, TS1. A figura 1b representa o canal de adição, onde é apresentado o estado de transição do canal de adição, TS2.

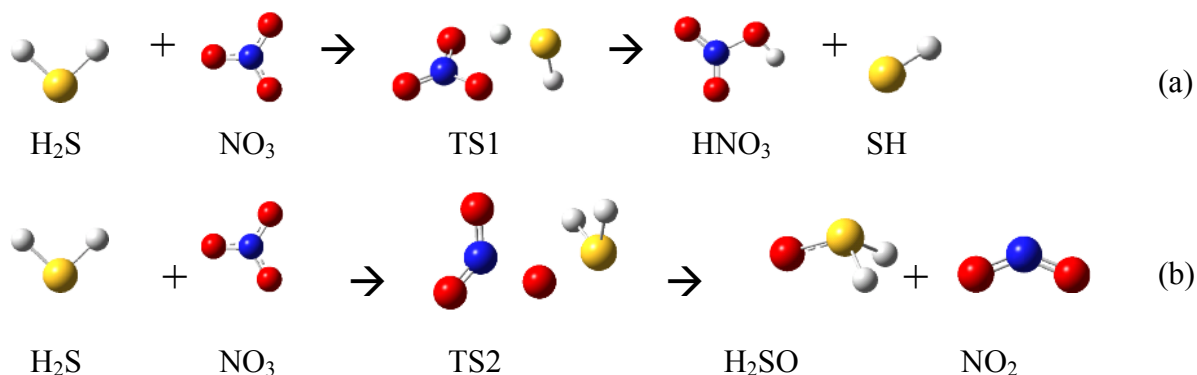


Figura 1. (a) Caminho de reação do canal de abstração com as moléculas otimizadas dos reagentes, TS1 e produtos. (b) Caminho de reação do canal de adição com as moléculas otimizadas dos reagentes, TS2 e produtos.

O TS1 foi inicialmente calculado usando a metodologia B3LYP/6-311++G(d,p). Após o estado de transição ser encontrado, a geometria foi otimizada usando funções de bases maiores, 6-311++G(3df,3pd) e cc-pVTZ. As frequências de vibração foram calculadas para confirmar que o TS é realmente um ponto de sela. A frequência vibracional imaginária, que confirma ser um estado de transição, foi calculada ser $699i \text{ cm}^{-1}$. Os mesmos passos foram realizados para que o TS2 fosse encontrado. Muitas dificuldades ocorreram para encontrá-lo devido à complexidade desta molécula. Contudo, este canal parece ser pouco importante devido à grande barreira de energia apresentada posteriormente neste projeto. A frequência imaginária para estes estado de transição é calculada ser $816i \text{ cm}^{-1}$. Os resultados de geometria sobre os estados de transição não serão apresentados pois não são muito informativos.

A energia livre de Gibbs padrão, ΔG_r^0 , para os dois canais da reação, em fase gasosa e aquosa estão presentes nas Tabelas 6 e 7. É importante notar que o canal de abstração é representado com o número subscripto 1, e o canal de abstração com o número subscripto 2. A ΔG_r^0 calculada para o canal de abstração da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ em fase gasosa pelo método B3LYP com as bases 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd) e cc-pVTZ são -7,5, -6,8 e -6,8 kcal mol^{-1} respectivamente, representando que o canal de abstração é espontâneo na temperatura de 298 K. Para o canal de adição, os valores do ΔG_r^0 são -0,1 -12,8 e -6,3 kcal mol^{-1} , utilizando as funções de base B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ, respectivamente. Estes resultados para o canal de abstração e canal de adição estão mostrados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

A energia livre de Gibbs para a formação dos estados de transição, $\Delta G^{0,\#}$, nos dois canais de reação, estão presentes nas Tabelas 6 e 7. A barreira da energia livre de Gibbs para a formação do TS1, $\Delta G^{0,\#}_1$, é 10,1, 10,3 e 10,8 kcal mol^{-1} utilizando as metodologias B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP /6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ respectivamente, em fase gasosa na temperatura de 298 K. Esta última barreira de energia nos fornece um coeficiente de velocidade de $1,18 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na fase gasosa a temperatura de 298 K, como mostrado na Tabela 6. Este coeficiente de velocidade de reação está em excelente acordo com o previamente estimado na literatura, $<3 \times 10^{-14}$, [16] e $<2,4 \times 10^{-14}$, [17] e $<8 \times 10^{-16}$. [18] Utilizando

este coeficiente de velocidade e uma concentração máxima possível de NO_3 em torno de 150 ppt, pode-se estimar um tempo de reação de 640 horas para o canal de abstração. A barreira da energia livre de Gibbs para a formação do TS2, $\Delta G^{0,\#}_2$, é 35,5, 32,1 e 35,0 kcal mol⁻¹ utilizando as metodologias B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ, respectivamente. Da mesma forma, utilizando a última barreira de energia, é possível estimar o coeficiente de velocidade para o canal de adição na fase gasosa em $2,25 \times 10^{-34}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, na temperatura de 298 K, como mostrado na Tabela 7. Conseqüentemente, o tempo de reação para o canal de adição é muito longo, em torno de 3×10^{20} horas. Em outras palavras, a reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ acontece através do canal de abstração na fase gasosa, com um tempo de vida de 636 horas, porém é bem lenta na temperatura de 298 K.

Método	$\Delta G^0_{r,1}$	$\Delta G^{0,\#}_1$	k_1	τ_1 (h)
B3LYP/6-311++G(d,p) (gas)	-7,5	10,1	$4,30 \times 10^{-16}$	177
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (gas)	-6,8	10,3	$2,95 \times 10^{-16}$	255
B3LYP/cc-pVTZ (gas)	-6,8	10,8	$1,18 \times 10^{-16}$	636
B3LYP/6-311++G(d,p) (aq.)	-323	1,72	$3,41 \times 10^{11}$	0,04
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (aq.)	-323	2,60	$7,75 \times 10^{10}$	0,18
B3LYP/cc-pVTZ (aq.)	-324	4,68	$2,31 \times 10^9$	6,00

Tabela 6. Propriedades termodinâmicas e cinéticas para o canal de abstração nas fases gasosa e aquosa.

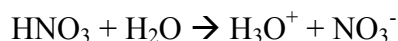
Método	$\Delta G^0_{r,2}$	$\Delta G^{0,\#}_2$	k_2	τ_2 (h)
B3LYP/6-311++G(d,p) (gas)	-0,1	35,5	$9,33 \times 10^{-35}$	8×10^{20}
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (gas)	-12,8	32,1	$3,17 \times 10^{-32}$	2×10^{18}
B3LYP/cc-pVTZ (gas)	-6,3	35,0	$2,25 \times 10^{-34}$	3×10^{20}
B3LYP/6-311++G(d,p) (aq.)	-12,8	23,1	$7,22 \times 10^{-5}$	2×10^{14}
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (aq.)	-21,9	22,6	$1,63 \times 10^{-4}$	8×10^{13}
B3LYP/cc-pVTZ (aq.)	-14,6	24,1	$1,3 \times 10^{-5}$	1×10^{15}

Tabela 7. Propriedades termodinâmicas e cinéticas para o canal de adição nas fases gasosa e aquosa.

Método	$\Delta G^0_{\text{solvl}}$	$\Delta G^{0,\#}_{\text{solvl}}$	$\Delta G^0_{\text{solvl2}}$	$\Delta G^{0,\#}_{\text{solvl2}}$
B3LYP/6-311++G(d,p) (aq.)	-315	-8,4	-12,6	-12,4
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (aq.)	-316	-7,7	-9,10	-9,45
B3LYP/cc-pVTZ (aq.)	-317	-6,2	-8,38	-10,89

Tabela 8. Energia Livre de Solvatação para os canais de abstração e adição.

A energia livre de solvatação para os canais de abstração e adição estão presentes nas Tabelas 8. Como produto da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$, pelo canal de abstração, temos o ácido nítrico. Este ácido possui uma constante de dissociação ácida de $\text{pK}_a(\text{HNO}_3) = -1,4$. Ou seja, em solução aquosa, quase que 93% (a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) se ioniza, formando o íon nitrato (NO_3^-) e o íon hidrônio (H_3O^+):



Por isso, utilizando a energia livre de solvatação experimental para o íon H^+ , [38,39] nos cálculos da fase aquosa, para o canal de abstração.

O $\Delta G_{r,1}^0$ para o canal de abstração, em fase aquosa, foi calculado utilizando as metodologias B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ. Os resultados encontrados foram -323, -323 e -324 kcal mol⁻¹ respectivamente, como mostrado na Tabela 6. Isso indica que este canal de reação é espontâneo nestas condições. As energias livres de Gibbs padrão para o canal de adição em fase aquosa, $\Delta G_{r,2}^0$, são -12,8, -21,9 e -14,6 kcal mol⁻¹, utilizando os métodos B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ respectivamente à temperatura de 298 K. Estes resultados são mostrados na Tabela 7. Estes dados caracterizam que esta reação também parece ser espontânea em fase aquosa. Percebemos também, que o cálculo é dependente da base, apesar de mostrar a sua espontaneidade qualitativamente. Os diagramas de energia para o canal de abstração e para o canal de adição são mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. O valor de energia dos produtos para o canal de abstração não está presente na fase aquosa, pois é muito negativo, extrapolando a escala do diagrama.

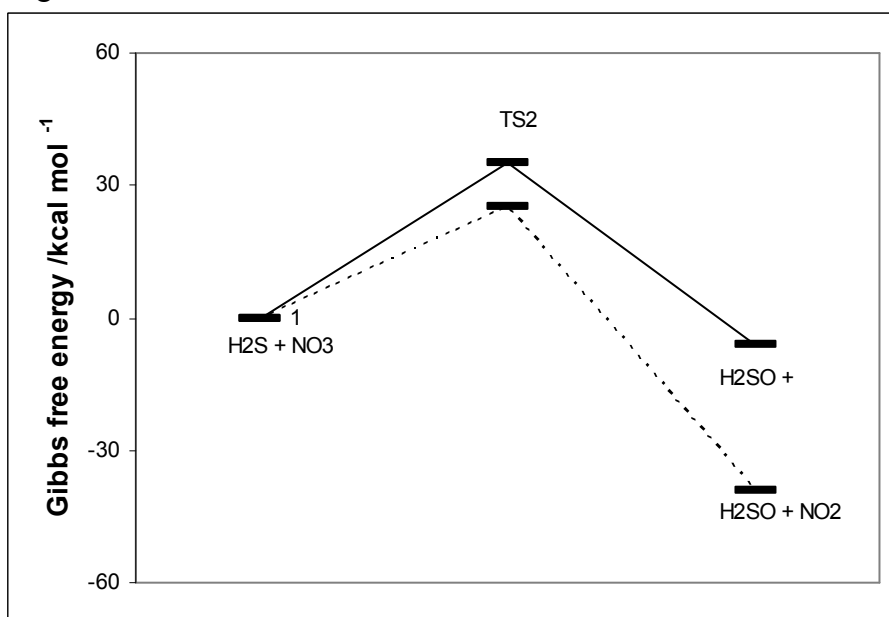


Figura 1

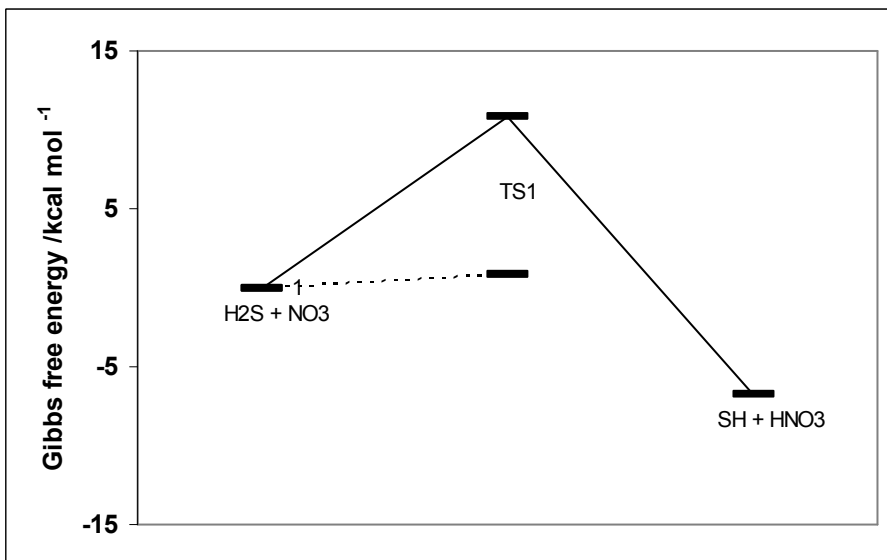


Figura 2

As energias livres de Gibbs padrão, $\Delta G^{0,\#}_1$, para a formação do estado de transição TS1 do canal de abstração na fase aquosa são 1,72, 2,60 e 4,68 kcal mol⁻¹, utilizando as metodologias B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ respectivamente. A Tabela 6 também apresenta os valores do coeficiente de velocidade e o tempo de reação na fase aquosa. O coeficiente de velocidade para o canal de abstração na fase aquosa é estimado em $2,31 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ à 298 K utilizando o método B3LYP/cc-pVTZ. Este valor é inferior ao valor experimental da reação OH + H₂S na fase aquosa, $1,5 \times 10^{10}$ L mol⁻¹ s⁻¹. Isto é coerente pois os radicais OH são oxidantes fortes do que os radicais NO₃. Com isso, pode-se estimar um limite superior para esta reação na fase aquosa, $< 2,31 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹. Este limite superior é apenas uma estimativa pois acredita-se que o coeficiente de velocidade seja muito dependente da energia livre de solvatação do estado de transição e dos reagentes, que podem não ser boas estimativas devido as limitações do modelo PCM para essas moléculas. É importante notar que o modelo PCM não trata bem a solvatação de moléculas que interagem fortemente com a água. Por este fato, seria necessário utilizar um outro modelo ou método para descrever a solvatação, que será explorado em maior profundidade no segundo ano deste projeto. Usando esta estimativa e uma concentração típica do radical NO₃ na fase aquosa,[41] o tempo de reação nestas condições é curto, em torno de 6 horas.

Utilizando as metodologias B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/cc-pVTZ, a barreira de energia para o canal de adição em fase aquosa é reduzida para 23,1, 22,6 e 24,1 kcal mol⁻¹ respectivamente. O coeficiente de velocidade para o canal de adição em fase aquosa é estimado em $7,22 \times 10^{-5}$, $1,63 \times 10^{-4}$ e $1,3 \times 10^{-5}$ L mol⁻¹ s⁻¹ respectivamente, na temperatura de 298 K. Este canal de reação tem um tempo de reação muito longo, em torno de 1×10^{15} horas. Este resultado indica que este canal de reação não ocorre nestas condições. Estes valores estão expostos na Tabela 7.

Em solução aquosa, o radical NO₃ pode reagir com a água. Alguns cálculos foram feitos para a reação NO₃+H₂O, em fase gasosa, utilizando a metodologia B3LYP/cc-pVTZ, e foi verificado que este radical reage lentamente com a água, $1,13 \times 10^{-27}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Devido à grande barreira de energia para que esta reação aconteça em fase gasosa, em fase aquosa a

barreira de energia também será grande, acarretando em um coeficiente de velocidade muito baixo. Isto é coerente, pois, como esperado, a ligação H-O é muito mais forte do que a ligação H-S. Portanto, seria mais difícil o radical NO₃ abstrair o átomo de hidrogênio da H₂O do que o do H₂S. É quimicamente improvável que a reação de adição do átomo de oxigênio à molécula da água ocorra.

Conclusão

Foi verificado que existem dois canais para a reação H₂S+NO₃: o canal de abstração e o canal de adição. A barreira de energia para o canal de adição da reação H₂S+NO₃ em fase gasosa é alta, 35 kcal mol⁻¹ na temperatura de 298K e a barreira de energia para o canal de abstração, para esta mesma reação, é em torno de 10,8 kcal mol⁻¹. A reação H₂S+NO₃ parece ser pouco importante em fase gasosa a 298 K, pois é muito lenta, <1,18×10⁻¹⁶ cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹. Contudo, enquanto a barreira de energia para o canal de abstração da reação H₂S+NO₃ na fase aquosa à 298 K é reduzida para 4,68 kcal mol⁻¹, a barreira de energia para o canal de adição é apenas reduzida para 24 kcal mol⁻¹ na fase aquosa. A reação H₂S+NO₃ na fase aquosa é estimada acontecer rapidamente e perto do limite de colisão, <2,31×10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹, na temperatura de 298 K. É importante ressaltar que este projeto é inédito, pois apresenta o primeiro cálculo para o coeficiente de velocidade desta reação em fases gasosa e aquosa.

Bibliografia

- (1) Berresheim, H.; Wine, P. H.; Davis, D. D. *Composition Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, Ed. Singh, H. B. Wiley: New York, **1995**.
- (2) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., Jr. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press: San Diego **1999**.
- (3) Mousavipour, S. H.; Namdar-Ghanbari, M. A.; Sadeghian, L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3752.
- (4) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461-1738.
- (5) Westenberg, A. A.; DeHaas, N. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 6685-6686.
- (6) Stuhl, F. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1974**, *78*, 230-232.
- (7) Perry, R. A.; Atkinson, R.; Pitts, J. N. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3237-3239.
- (8) Cox, R.A.; Sheppard, D. *Nature* **1980**, *284*, 330-331.
- (9) Wine, P. H.; Kreutter, N. M.; Gump, C. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2660-2665.
- (10) Leu, M. T.; Smith, R. H. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 73-81.
- (11) Lin, C. L. *Int. J. Chem. Kin.* **1982**, *14*, 593-598.
- (12) Michael, J. V.; Nava, D. F.; Brobst, W. D.; Borkowski, R. P.; Stief, L. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 81-84.
- (13) Lin, Y. L.; Wang, N. S.; Lee, Y. P. *Int. J. Chem. Kin.* **1985**, *17*, 1201-1214.
- (14) Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K. H.; Fink, E. H.; Nelsen, W. *J. Atmos. Chem.* **1986**, *4*, 445-466.
- (15) Lafage, C.; Pauwels, J. F.; Carlier, M.; Devolder, P. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. II* **1987**, *83*, 731-739.
- (16) Wallington, T. J.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; Pitts, J. N., Jr. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5393.

- (17) Cantrell, C. A.; Davidson, J. A.; Sbetter, R. E.; Anderson, B. A.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6017.
- (18) Dlugokencky, E. J.; Howard, C. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1188.
- (19) Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 483.
- (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision E.01 SMP; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.
- (21) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (22) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- (23) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (24) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford Univ. Press: Oxford, **1989**.
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- (26) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 516.
- (27) Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545.
- (28) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- (29) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- (30) Chaudhuri, R. K.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114103.
- (31) Kim, B.; Hunter, P. L.; Johnston, H. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4057.
- (32) Wang, X. B.; Yang, W.; Wang, L. S., *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 561.
- (33) Engholm, J. R.; Rella, C. W.; Schwettman, H. A.; Happek, U.; *Phys. Review Letters* **1996**, *77*, 1302-1305.
- (34) NIST-JANAF Thermochemical Tables, edited by M. W. Chase, Jr. American Chemical Society and the American Institute of Physics, Woodbury, **1998**.
- (35) Goumri, A.; Rocha, J. D. R.; Laakso, D.; Smith, C. E.; Marshall, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9405.
- (36) Cubbage, J. W.; Jenks, W. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10588.
- (37) Morino Y.; Tanimoto M.; Saito S.; Hirota E.; Awata R.; Tanaka T. *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *98*, 330.
- (38) Gomer, R.; Tryson, G. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4413.
- (39) Madden, W. G.; Gomer, R.; Mandell, M. J. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2652.
- (40) Karmann, W.; Meissner, G.; Henglein, A. *Z. Naturforsch. Teil* **1967**, *22*, 273-282.
- (41) Herrmann, H.; Tilgner, A.; Barzaghi, P.; Majdik, Z.; Gligorovski, S.; Poulain, L.; Monod, A. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 4351.