

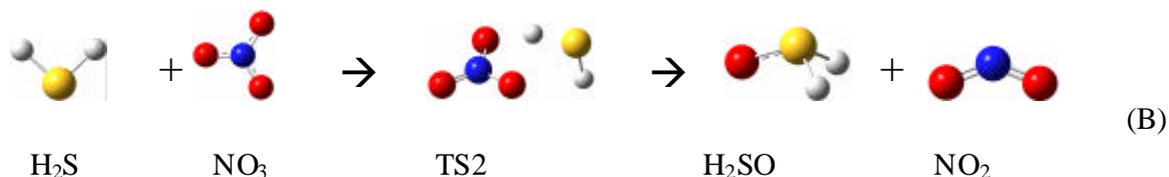
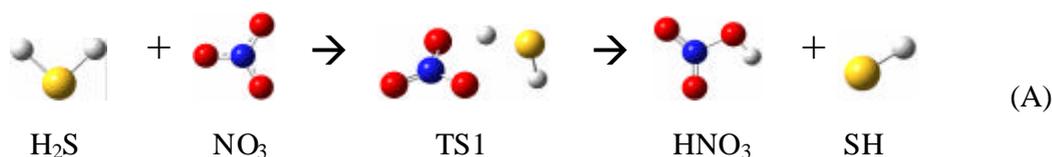
ESTUDO DA REAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO COM O RADICAL NITRATO

Aluna: Maria Clara Leite Scaldaferrri

Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

Neste estudo foi verificado que a reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ acontece em dois canais: o canal de abstração, no qual radical nitrato abstrai o hidrogênio do sulfeto de hidrogênio, formando SH e HNO_3 e o canal de adição que forma H_2SO e NO_2 , se caracterizando pela adição do átomo de oxigênio do radical nitrato ao sulfeto de hidrogênio. O esquema dos dois canais da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ é mostrado em (A) reação de abstração e (B) reação de adição.



A reação entre $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}$ foi estudada por muitos pesquisadores, porém poucos estudaram a reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$. Esta foi a nossa motivação para este estudo, somando-se ao fato de que o radical NO_3 tem grande importância na química atmosférica noturna.

Objetivo

O objetivo deste projeto é estudar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ através de métodos computacionais. Através destas informações, pretende-se estimar a velocidade de cada canal da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ na fase gasosa e aquosa à temperatura e pressão ambientes.

Metodologia

As geometrias dos reagentes, produtos e estados de transição (TS) foram otimizadas pelo software Gaussian 03 [1] no vácuo até que um ponto estacionário na superfície de potencial fosse encontrado. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [2] foi utilizada com o funcional híbrido B3LYP [3] e com as funções de base 6-311++G(d,p) e 6-311++G(3df, 3pd). O método coupled clusters com excitações simples e duplas (CCSD) [4] foi também empregado com as mesmas funções de base e energias foram refinadas com o método CCSD(T) [5] utilizando a função de base 6-311++G(3df, 3pd).

O modelo do contínuo polarizável (PCM) [6] foi empregado para estimar a energia livre de solvatação dos reagentes, produtos e estados de transições no meio aquoso. Neste procedimento, os solutos são colocados em uma cavidade no meio dielétrico, definido acima. As interações entre o soluto e o solvente são descritas nos termos do campo da reação devido à presença do meio dielétrico, que atua como uma perturbação no Hamiltoniano do soluto.

Através de métodos de Termodinâmica Estatística, as frequências das estruturas otimizadas foram utilizadas para gerar as propriedades termodinâmicas dos reagentes, produtos e estados de transição à pressão de 1 atm e temperatura de 298 K. Os coeficientes de velocidade para os canais de abstração e adição da reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ foram estimados utilizando a Teoria do Estado de Transição (TST) [7].

Conclusão

Method	$\Delta G^{0,\#}_1$ kcal mol ⁻¹	k_1^*	$\Delta G^{0,\#}_2$ kcal mol ⁻¹	k_2^*
B3LYP/6-311++G(d,p) (fase gasosa)	10.1	4.30×10^{-16}	35.5	9.33×10^{-35}
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (fase gasosa)	10.3	2.95×10^{-16}	32.1	3.17×10^{-32}
B3LYP/6-311++G(d,p) (fase aquosa)	1.72	3.41×10^{11}	23.1	6.98×10^{-5}
B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (fase aquosa)	2.6	7.75×10^{10}	22.9	9.81×10^{-5}

* as unidades de k são cm³ molecu⁻¹ s⁻¹ na fase gasosa e L mol⁻¹ s⁻¹ na fase aquosa.

As barreiras de energias dos canais de abstração e adição são em torno de 10 e 32 kcal mol⁻¹ na fase gasosa, respectivamente. O coeficiente de velocidade para o canal de abstração é em torno de 3×10^{-16} cm³ molecu⁻¹ s⁻¹, maior do que a do canal de adição, que é em torno de 3×10^{-32} cm³ molecu⁻¹ s⁻¹ na fase gasosa a 298 K e 1 atm. A reação $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ na fase gasosa é muito lenta em fase gasosa nestas condições, o que está de acordo com a literatura. Contudo, a barreira de energia para o canal de abstração reduz para 2,6 kcal mol⁻¹ na fase aquosa, resultando em um coeficiente de velocidade bem maior, em torno de 8×10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹ a 298 K e 1 atm. No entanto, a barreira de energia para o canal de adição na fase aquosa é reduzida para 23 kcal mol⁻¹, indicando ser um canal de reação muito lento, em torno de 1×10^{-4} L mol⁻¹ s⁻¹, mesmo em fase aquosa nesta mesma temperatura.

Bibliografia

- (1) Frisch, M. J. **Gaussian 03, Revision**. 1. ed. Pittsburgh: 2003.
- (2) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5648-5652, **1993**.
- (3) Parr, R. G. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Universidade de Oxford, 1989.
- (4) Pople, J. A. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces. **Internacional Journal of Quantum Chemistry**, v.14, p.545-560, **1978**.
- (5) Pople, J. A. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. **Journal of Chemical Physics**, v.87, p.5968, **1987**.
- (6) Cossi, M. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. **Journal of Chemical Physics**, v.117, p.43, **2002**.
- (7) Atkins, P. **Physical Chemistry**, 8. ed. New York: Freeman, 2008.