

## ESTUDO DA REAÇÃO DE ÁCIDO SULFÍDRICO COM O RADICAL NITRATO

Aluna: Maria Clara Leite Scaldaferrri  
Orientador: André Silva Pimentel

### Introdução

No primeiro ano de projeto, a reação entre o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e o radical nitrato ( $\text{NO}_3$ ) foi investigada por nosso grupo e publicada na literatura [1]. Esta reação havia sido estudada por poucos pesquisadores, apesar do fato de o radical nitrato ser um importante radical livre. A constante de velocidade dessa reação foi estimada ser em torno de  $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  na fase gasosa e em torno de  $8 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  na fase aquosa, a 298 K.

O canal de abstração, exposto na figura 1, foi predito ser o caminho mais importante para esta reação. Por este fato, um estudo mais detalhado desta reação foi feito no segundo ano deste projeto. Primeiramente, o efeito de uma molécula de água foi avaliado na dinâmica molecular da decomposição do estado de transição. Além disso, foi realizado um estudo do efeito isotópico cinético através da substituição dos átomos de hidrogênio pelo seu isótopo deutério (SH/SD).

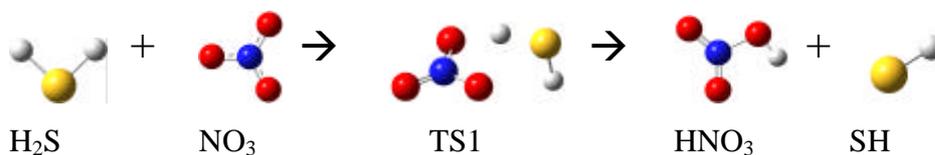


Figura 1. Canal de abstração da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$

### Objetivo

O objetivo deste projeto é estudar o efeito de moléculas de água na cinética da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ , bem como o efeito isotópico cinético (SH/SD) desta reação. Com este intuito, a reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$  foi simulada através de métodos computacionais de Dinâmica Molecular, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Através de informações de tempo de reação, o tempo médio de formação de produtos a partir do estado de transição foi estimado à temperatura e pressão ambientes, bem como a probabilidade que esta reação ocorra.

### Metodologia

As geometrias dos estados de transição (TS1) interagindo com moléculas de água foram otimizadas pelo software Gaussian 03 até que um ponto estacionário na superfície de potencial fosse encontrado. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi utilizada com o funcional híbrido B3LYP e com conjunto de funções de base 6-311++G(d,p) e 6-311++G(3df, 3pd).

Recentemente, muitos estudos estão sendo feitos utilizando aproximações teóricas que incorporam cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em Dinâmica Molecular com Aproximação de Born-Oppenheimer (BOMD)[2]. Usando esta aproximação com o conjunto de funções de base 6-31G, as equações clássicas dos movimentos dos núcleos são integradas, considerando que as forças nos núcleos são calculadas em cada passo da dinâmica molecular por gradientes de energia e com os orbitais moleculares atualizados por cálculos DFT. Isso faz com que cálculos feitos por BOMD sejam mais acurados do que os métodos clássicos convencionais de dinâmica molecular, em que as forças dos núcleos são determinadas por pares de potenciais predeterminados empiricamente. O método usual baseia-se em um algoritmo que incorpora cada passo numa superfície quadrática seguido de um passo corrigido. Este último passo utiliza um polinômio de quinta ordem baseada na energia, no gradiente e na Hessiana no início e no fim de cada passo. As coordenadas

Cartesianas e velocidades iniciais foram geradas através de amostragem térmica. A probabilidade e o tempo médio de formação de produtos para a reação do H<sub>2</sub>S com o radical NO<sub>3</sub> foram estimados através da dinâmica molecular.

### Conclusão

O estado de transição pode interagir com moléculas de água de duas maneiras: através do H<sub>2</sub>S (Figura 2) e do NO<sub>3</sub> (Figura 3). A geometria destas duas estruturas foram otimizadas e são mostradas abaixo:



Figura 2. TS1a: H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)-NO<sub>3</sub>      Figura 3. TS1b: H<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)

A constante de velocidade da reação H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)+NO<sub>3</sub>, etapa lenta, é estimada ser em torno de  $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , enquanto que aquela para a reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) é estimada ser em torno de  $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , utilizando o método B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Ou seja, a reação é ligeiramente mais rápida quando a molécula de água interage com o estado de transição através do H<sub>2</sub>S. A constante de velocidade da reação D<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>, na ausência de moléculas de água, é estimada ser em torno de  $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Na presença de moléculas de água deuterada, as constantes de velocidade para as reações D<sub>2</sub>S(D<sub>2</sub>O)+NO<sub>3</sub> e D<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(D<sub>2</sub>O) são em torno de  $2 \times 10^{-16}$  e  $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

O tempo médio da etapa rápida de formação de produto a partir do estado de transição, na ausência de moléculas de água, é estimada ser em torno de 13,37 fs, com uma probabilidade de 98%. No entanto, os tempos médios das decomposições dos estados de transição H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)-NO<sub>3</sub> (TS1a) e H<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) (TS1b) em produtos são em torno de 23,64 e 12,84 fs, respectivamente. As probabilidades para a formação de produtos nos dois casos são de 70% e 98%, respectivamente. Na ausência de moléculas de água, o tempo médio de decomposição do estado de transição D<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub> é estimado ser 17,70 fs, com uma probabilidade de 96%. Na presença de moléculas de água, os tempos médios das decomposições dos estados de transição D<sub>2</sub>S(D<sub>2</sub>O)-NO<sub>3</sub> (TS1c) e D<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub>(D<sub>2</sub>O) (TS1d) em produtos são em torno de 27,59 e 12,80 fs, respectivamente. As probabilidades para a formação de produtos nos dois estados de transição deuterados são de 60% e 98% respectivamente.

### Bibliografia

- (1) Scaldaferrri, M. C. L. e Pimentel, A. S. **Chem. Phys. Lett.**, v. 470, p.203-209, **2009**.
- (2) Uggerud, E. et al **J. Am. Chem. Soc.**, v.114, p.4265-4268, **1992**.

**Agradecimentos: FAPERJ e CNPQ**