

DINÂMICA MOLECULAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DE N_2O_4 EM AGLOMERADOS DE ÁGUA

Aluno: Diogo de Jesus Medeiros
Orientador: André Silva Pimentel

Introdução

A isomerização do tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) é uma reação de primordial importância para a química atmosférica. Em particular, a molécula N_2O_4 é uma das maiores fontes do ácido nitroso atmosférico (HONO), que por sua vez é a principal fonte do radical livre OH. Finlayson-Pitts e colaboradores [1] propuseram recentemente um mecanismo composto de cinco etapas, para a formação de ácido nítrico (HNO_3) e ácido nitroso (HONO) a partir de duas moléculas de dióxido de nitrogênio (NO_2):



Metodologia

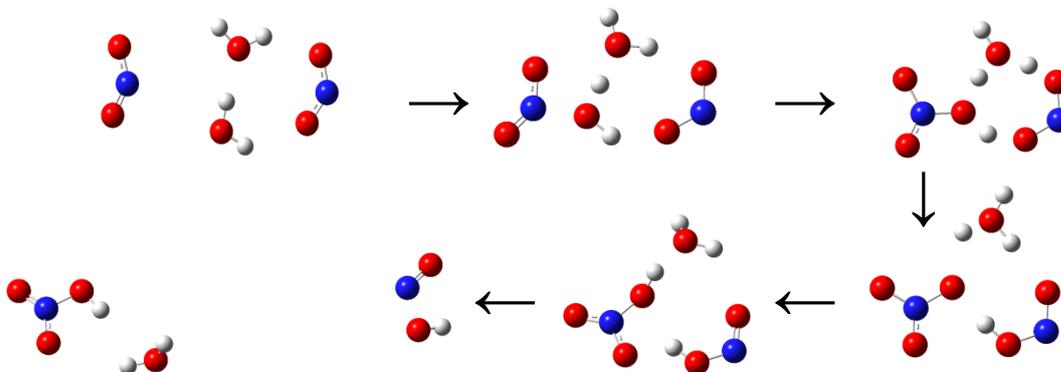
No presente estudo, foram investigadas duas etapas do mecanismo: a dimerização de NO_2 e a isomerização do dímero formado (N_2O_4). As reações foram avaliadas cineticamente através de simulações de dinâmica molecular Born-Oppenheimer (BOMD) refinando o mecanismo e propondo dois novos caminhos de formação dos ácidos acima citados. Os aglomerados finitos de $NO_2(H_2O)_n$ e $N_2O_4(H_2O)_n$ foram utilizados como modelo para simular as interações de NO_2 e N_2O_4 com água na interface água-ar. As otimizações das geometrias dos reagentes $NO_2(H_2O)_n$ e $N_2O_4(H_2O)_n$, e dos estados de transição foram feitas utilizando a Teoria do Funcional de Densidade: B3LYP/cc-pVTZ e MPWLYP/6-311++G(3pd,3df). As simulações de dinâmicas moleculares foram realizadas utilizando a mesma teoria com as funções de base 6-31G e cc-pVDZ.

Resultados

Isomerização de N_2O_4 . A etapa de isomerização consiste na conversão do isômero simétrico do N_2O_4 (O_2N-NO_2) em seu isômero assimétrico ($ONONO_2$). Primeiramente, foi empregada a teoria do estado de transição para estimar os coeficientes de velocidade para a isomerização. Os resultados mostram uma tendência de aumento no coeficiente, à medida que o número de moléculas de água aumenta. Pode-se notar que a isomerização é eficientemente favorecida. O isômero assimétrico do N_2O_4 é formado prioritariamente até mesmo para uma simulação sem moléculas de água. A estabilidade do isômero assimétrico assim que formado, entretanto, só é observada efetivamente para $n \geq 4$. O aumento da estabilidade é justificado pela transferência da energia do estado de transição para as moléculas de água presentes no sistema. Ao passo em que as moléculas de água redistribuem a energia, o produto formado é estabilizado e impedido energeticamente de atravessar a barreira de energia potencial no sentido contrário da reação. Surpreendentemente, algumas das trajetórias com $n=6$ e 7 levaram à formação de

HNO₃ e HONO diretamente, “contornando” o mecanismo proposto por Finlayson-Pitts e colaboradores.[1] Este caminho inédito é assistido pela água e forma HNO₃ e HONO.

Dimerização de NO₂. A dimerização de NO₂ é o passo inicial do mecanismo proposto por Finlayson-Pitts e colaboradores [1], sendo uma fonte essencial para a formação da molécula do N₂O₄. Trajetórias que partem de diferentes disposições iniciais para as moléculas do sistema NO₂ + NO₂ + (H₂O)_n (n≤3) foram investigadas. Foram encontrados como produtos os três principais isômeros do N₂O₄: O₂N-NO₂, ONONO₂ e ONOONO. Os resultados mostram que, de todas as trajetórias calculadas neste trabalho, 44 % delas formaram ONONO₂, 19 % produziram O₂N-NO₂ e 25 % geraram ONOONO. Apesar da formação de O₂N-NO₂ ser mais rápida do que a do ONONO₂, a formação do ONONO₂ possui um rendimento maior do que a do O₂N-NO₂. Os resultados elucidam que a formação do isômero assimétrico é certamente tão importante quanto à formação do isômero simétrico na dimerização. Admiravelmente, uma trajetória da reação NO₂ + NO₂ (H₂O)₂ formou diretamente HONO e HNO₃ em um mecanismo assistido pela água que durou cerca de 313 fs. Este mecanismo é apresentado abaixo.



É interessante notar que o mecanismo de Finlayson-Pitts citado anteriormente permanece relevante, pois embora seja preferencial a formação direta de ONONO₂ a partir de duas moléculas de NO₂; e apesar do mecanismo assistido pela água por nós descoberto ser válido, o produto O₂N-NO₂ foi formado em uma considerável porcentagem das trajetórias, cerca de 19%.

Conclusão

Neste estudo foi possível verificar que a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer é um método adequado para investigar os mecanismos químicos das reações de isomerização do N₂O₄ e de dimerização de NO₂ na presença de água. Foi demonstrado que as reações produzem O₂N-NO₂, ONONO₂, ONOONO, HNO₃ e HONO. Pôde-se observar que as reações de dimerização de NO₂ e de isomerização de N₂O₄ ocorrem por dois possíveis caminhos: o mecanismo não assistido pela água e o mecanismo assistido pela água, formando produtos distintos. Este trabalho inédito será submetido para o *Journal of Physical Chemistry A*.

Referências

[1] Finlayson-Pitts, B. J.; Wingen, L. M.; Sumner, A. L.; Syomin, D.; Ramazan, K. A. The Heterogeneous Hydrolysis of NO₂ in Laboratory Systems and in Outdoor and Indoor Atmospheres: An Integrated Mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.5, n.2, p.223 - 242, 2003.