

## 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.

Foi verificado que existem dois canais para a reação de sulfeto de hidrogênio com o radical nitrato: o canal de abstração e o canal de adição. A barreira de energia para o canal de adição desta reação em fase gasosa é alta,  $35 \text{ kcal mol}^{-1}$  na temperatura de 298K. Já a barreira de energia para o canal de abstração, para esta mesma reação, é em torno de  $10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Sendo assim, esta reação parece ser pouco importante em fase gasosa à 298 K pois é muito lenta, em torno de  $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

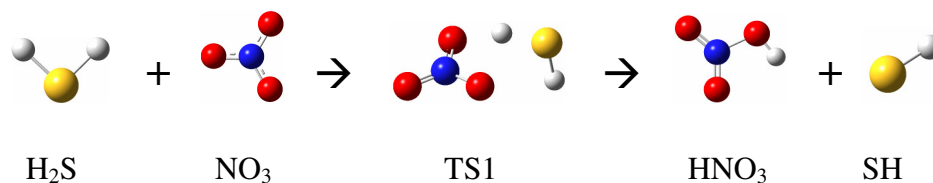


Figura 1 – Canal de abstração da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$

Contudo, enquanto a barreira de energia para o canal de abstração da reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$  na fase aquosa à 298 K é reduzida para  $4,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ , a barreira de energia para o canal de adição é apenas reduzida para  $24 \text{ kcal mol}^{-1}$  na fase aquosa. A reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$  na fase aquosa é estimada acontecer rapidamente e perto do limite de colisão,  $8 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , na temperatura de 298 K.

É importante ressaltar que o  $\text{H}_2\text{S}$  é um gás difícil de manipular em laboratório. Devido, talvez à 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 reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$ , visto que o canal de abstração, exposto na figura 1, foi predito ser o caminho mais importante para esta reação.

Sabe-se que o efeito isotópico cinético é a dependência do coeficiente de velocidade de uma reação química em relação à identidade isotópica de um átomo do reagente. Quando o hidrogênio que for substituído pelo deutério participar da quebra da ligação de uma reação, haverá um efeito na velocidade da etapa mais lenta da reação chamado de efeito isotópico primário. Quando a substituição não ocorre na ligação que é quebrada, ocorre um pequeno efeito na velocidade chamado de efeito isotópico secundário.

A substituição isotópica pode modificar a velocidade da reação de diversas formas. Na maioria dos casos, a diferença ocorre devido aos efeitos na frequência vibracional da ligação química envolvendo os isótopos. Classicamente, átomos mais pesados possuem baixas frequências vibracionais. Quanticamente, eles possuem energias do ponto zero mais baixas,

necessitando de mais energia para quebrar a ligação. Isto resulta numa maior energia de ativação, retardando a velocidade. Por este fato, um estudo mais detalhado desta reação foi feito no segundo ano deste projeto. Primeiramente, foi feito um estudo desta reação em fase aquosa utilizando a metodologia IEF-PCM. Posteriormente, 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.

### 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 e frequências dos estados de transição (TS1), reagentes e produtos, todos solvatados com moléculas de água, foram otimizadas pelo software Gaussian 03 [2], 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[3-5] foi aplicado a este cálculo usando o funcional híbrido B3LYP [6]. 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.

Os cálculos de frequências vibracionais 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. As propriedades termodinâmicas dos reagentes, produtos e estados de transição são calculadas à 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,  $k_{\text{TST}}(T)$ , para a reação  $\text{H}_2\text{S}+\text{NO}_3$  é calculada usando a Teoria do Estado de Transição que nos fornece:

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T Q^\ddagger}{h Q_{\text{H}_2\text{S}} Q_{\text{NO}_3}} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger_o}{RT}\right) = \kappa k_{\text{TST}}(T)$$

onde  $k_B$  e  $h$  são as constantes de Boltzmann e Plank, respectivamente,  $\kappa$  é o coeficiente de transmissão,  $Q^\ddagger$  é a função de equilíbrio partição por unidade de volume para o estado de transição,  $Q_{\text{H}_2\text{S}}$  é a mesma função para a molécula  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $Q_{\text{NO}_3}$  é a mesma função para o radical  $\text{NO}_3$  e  $E_0$  é a energia do nível mais baixo do estado de transição relativa àquelas dos níveis mais baixos dos reagentes.

O novo formalismo do Modelo do Contínuo Polarizado (PCM) [7], Integral-Equation Formulation of the Polarizable Continuum Model (IEF-PCM) [8-10], foi aplicado neste trabalho. Nele, as moléculas são otimizadas numa cavidade criada através de uma série de esferas superpostas simulando a água como um meio dielétrico polarizável. 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 a 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.[7] O IEF-PCM permite que a cavidade seja modelada depois da estrutura do soluto usando uma série de esferas sobrepostas centradas, em geral, em um ou alguns núcleos do soluto. Este formalismo permite que diferentes meios anisotrópicos ou iônicos possam ser analisados.[11]

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)[12]. Esta aproximação separa a função de onda em duas funções eletrônica e nuclear, que podem ser determinadas por duas diferentes equações de Schrödinger. As duas suposições feitas por este método são: 1) a razão entre a massa eletrônica e a nuclear ( $m/M \approx 5 \times 10^{-4}$ ) é suficientemente pequena, e 2) os movimentos dos núcleos parecem estáticos quando comparados com os movimentos dos elétrons. A aproximação de Born-Oppenheimer é muitas vezes referida como uma aproximação adiabática, onde a função de onda eletrônica diagonaliza o Hamiltoniano eletrônico. [13] 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  $H_2S$  com o radical  $NO_3$  foram estimados através da dinâmica molecular.

Para realizar o estudo do efeito isotópico cinético da reação de interesse, é possível calcular a constante isotópica cinética, KIE, através da equação:

$$KIE = k_H/k_D \quad [14]$$

Dessa forma, tem-se uma análise da dependência da cinética da reação entre o ácido sulfídrico e o radical nitrato com a substituição isotópica.

## Resultados e Discussões

Os cálculos de geometrias, frequências e energias para os reagentes e estados de transição solvatados com moléculas de água no vácuo e na fase aquosa, incluindo as moléculas deuteradas, foram feitas usando o funcional B3LYP com a função de base 6-311++G(3df,3pd).

O estado de transição pode interagir de duas formas com a água: tanto através do grupo  $H_2S$  como através do  $NO_3$ . Não foi possível o cálculo da geometria do TS1 solvatado com duas ou mais moléculas de água simultaneamente, bem como a otimização das moléculas dos estados de transição nas funções de base 6-311++G(d,p) e cc-pVTZ, devido a problemas computacionais. As frequências vibracionais foram calculadas para confirmar que as moléculas dos estados de

transição são realmente pontos de sela. Os resultados não serão apresentados pois não são muito informativos.

As reações envolvendo interações entre moléculas de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S e NO<sub>3</sub> podem ser vistas nas figuras 2 e 3 abaixo.

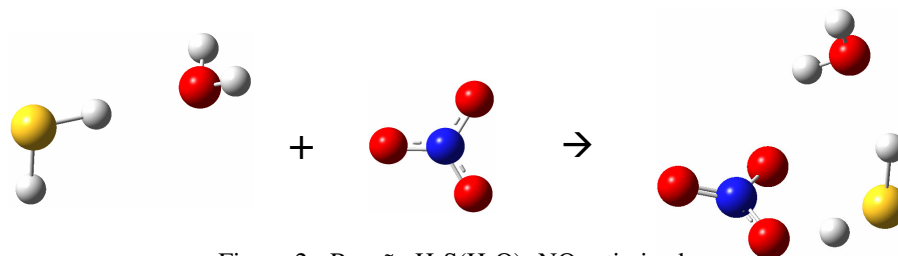


Figura 2 - Reação H<sub>2</sub>S(H<sub>2</sub>O)+NO<sub>3</sub> otimizada

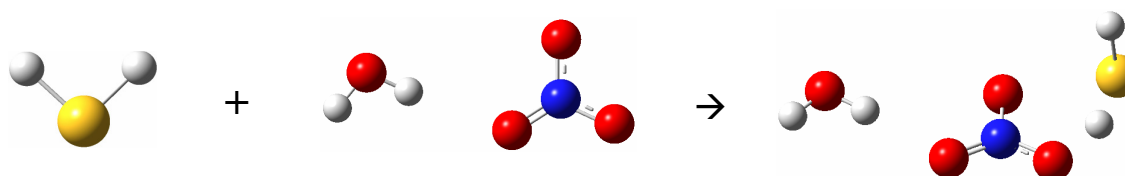


Figura 3 - Reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) otimizada

As barreiras de energia livre de Gibbs na fase gasosa a temperatura de 298 K, calculadas pela metodologia B3LYP/6-311++G(3df,3pd), para a formação dos estados de transição das reações com moléculas de água, moléculas de água deuteradas, os respectivos coeficientes de velocidades e as constantes cinéticas isotópicas podem ser visualizadas na Tabela 1. A barreira de energia livre de Gibbs para a formação do estado de transição da reação do ácido sulfídrico com o radical nitrato, com uma molécula de água solvatando o grupo H<sub>2</sub>S, é em torno de 10,0 kcal mol<sup>-1</sup>, enquanto que para a molécula de água solvatando o NO<sub>3</sub>, a barreira de energia aumenta para 10,4 kcal mol<sup>-1</sup>. Utilizando a primeira barreira de energia, foi possível estimar o coeficiente de velocidade para a reação 3 em torno de 4,7×10<sup>-16</sup> cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, sendo mais rápida do que a reação sem moléculas de água (Figura 1). O coeficiente de velocidade da reação 4 é em torno de 2,3×10<sup>-16</sup> cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, demonstrando ser mais lenta do que a reação sem água.

As energias livre de Gibbs para a formação do estado de transição, em fase aquosa, foram calculadas pela metodologia B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Os valores de energia livre de Gibbs e os respectivos coeficientes de velocidades para esta fase também são mostrados na Tabela 1. A barreira de energia livre de Gibbs para a formação do estado de transição H<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub><sup>#</sup> em fase aquosa foi estimada ser em torno de 4,19 kcal mol<sup>-1</sup>. Esta barreira de energia fornece um coeficiente de velocidade de 5,29×10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Para a formação do estado de transição solvatado pela água através do H<sub>2</sub>S, a barreira de energia estimada é em torno de 4,11 kcal mol<sup>-1</sup>, fornecendo um coeficiente de velocidade de 5,98×10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, maior do que para a formação do estado de transição sem água. Foi estimada uma barreira de energia para a formação do estado de transição solvatado pela água através do radical nitrato em torno de 4,66 kcal mol<sup>-1</sup>. Esta barreira nos fornece um coeficiente de velocidade de 2,36×10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, menor do que o coeficiente de velocidade para a reação sem moléculas de água.

Como o átomo que participa diretamente da reação é o átomo de hidrogênio, foi possível fazer um estudo sobre o efeito isotópico da reação entre o ácido sulfídrico com o radical nitrato,

substituindo os átomos de hidrogênio por deutério. Sendo assim, os sistemas tratados nesta pesquisa, além dos citados acima foram os seguintes:

A barreira de energia livre de Gibbs para a formação do estado de transição da reação do ácido sulfídrico com o radical nitrato substituindo todos os átomos de hidrogênio por deutério, reação 2, foi estimado ser em torno de  $10,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Foi possível calcular um coeficiente de velocidade para a reação 2 em torno de  $1,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que é aproximadamente 2 vezes menor do que o coeficiente para a reação sem deutério.

Quando há a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  à reação  $\text{D}_2\text{S} + \text{NO}_3$ , A barreira de energia calculada para as reações 5 e 6 da tabela 1 foram em torno de  $10,59$  e  $10,60 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a água solvatando o  $\text{D}_2\text{S}$  e  $\text{NO}_3$  respectivamente. Essas barreiras de energia nos fornece coeficientes de velocidade de  $1,78 \times 10^{-16}$  e  $1,72 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente. Sendo assim, foi possível perceber que a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  tanto solvatando o  $\text{D}_2\text{S}$  como o radical  $\text{NO}_3$  aceleram a reação 2. No caso da deuteração de moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$ , há uma diminuição do coeficiente de velocidade em aproximadamente 60% entre as reações 5 e 3 e aproximadamente 25% de queda entre as reações 6 e 4.

Para as reações 7 e 8,  $\text{D}_2\text{S} + \text{NO}_3$  adicionando  $\text{D}_2\text{O}$ , a barreira de energia calculada foi em torno de  $10,5$  e  $9,88 \text{ kcal mol}^{-1}$  respectivamente. Essas barreiras de energia fornecem coeficientes de velocidade de aproximadamente  $2,0 \times 10^{-16}$  e  $5,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados demonstram que a deuteração dos átomos de hidrogênio retarda aproximadamente 2 vezes menos em relação à reação 3 e a deuteração dos átomos de hidrogênio acelera em mais de 60% a reação 4. Podemos perceber que a deuteração de moléculas de água aceleram a reação 7 cerca de 10% em relação à reação 5 e aceleram a reação 8 cerca de 70% em relação à reação 6. Podemos perceber também que a deuteração de moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  retarda a reação 7 cerca de 60% em relação à reação 10 e a reação 8 cerca de 56% em relação à reação 9.

Quando a reação  $\text{H}_2\text{S} + \text{NO}_3$  ocorre com uma molécula de água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), reações a barreira de energia livre de Gibbs é estimada ser em torno de  $9,95$  e  $9,39 \text{ kcal mol}^{-1}$ , para as reações 9 e 10 da tabela 1, respectivamente. Estas barreiras nos fornecem coeficientes de velocidade de reação em torno de  $5,17 \times 10^{-16}$  e  $1,33 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Sendo assim, a deuteração de moléculas de água acelera a reação 9 cerca 80% em relação à reação 4 e acelera a reação 10 cerca de 10% em relação à reação 3. Já a adição de moléculas de  $\text{D}_2\text{O}$ , há o aumento do coeficiente de velocidade das reações 9 e 10 em cerca de 78% e 43% em relação à reação 1.

	Reação	$\Delta G^{0,\#}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	k (cm <sup>3</sup> molecu <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>H</sub> /k <sub>D</sub>
1)	H <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	10,29	2,95×10 <sup>-16</sup>	k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub> =2,26 k <sub>1</sub> /k <sub>9</sub> =0,22 k <sub>1</sub> /k <sub>10</sub> =0,57
2)	D <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> →D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	10,8	1,31×10 <sup>-16</sup>	–
3)	H <sub>2</sub> S(H <sub>2</sub> O)+NO <sub>3</sub> →(H <sub>2</sub> O)H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	10,0	4,67×10 <sup>-16</sup>	k <sub>3</sub> /k <sub>5</sub> =2,63 k <sub>3</sub> /k <sub>7</sub> =2,33 k <sub>3</sub> /k <sub>10</sub> =0,90
4)	H <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)→H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>#</sup>	10,4	2,30×10 <sup>-16</sup>	k <sub>4</sub> /k <sub>6</sub> =1,33 k <sub>4</sub> /k <sub>8</sub> =0,39 k <sub>4</sub> /k <sub>9</sub> =0,17
5)	D <sub>2</sub> S(H <sub>2</sub> O)+NO <sub>3</sub> →(H <sub>2</sub> O)D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	10,59	1,78×10 <sup>-16</sup>	k <sub>5</sub> /k <sub>7</sub> =0,88
6)	D <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)→D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>#</sup>	10,60	1,72×10 <sup>-16</sup>	k <sub>6</sub> /k <sub>8</sub> =0,29
7)	D <sub>2</sub> S(D <sub>2</sub> O)+NO <sub>3</sub> →(D <sub>2</sub> O)D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	10,5	2,02×10 <sup>-16</sup>	–
8)	D <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O)→D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O) <sup>#</sup>	9,88	5,83×10 <sup>-16</sup>	–
9)	H <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O)→H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O) <sup>#</sup>	9,39	1,33×10 <sup>-15</sup>	k <sub>9</sub> /k <sub>8</sub> =2,27
10)	H <sub>2</sub> S(D <sub>2</sub> O)+NO <sub>3</sub> →(D <sub>2</sub> O)H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	9,95	5,17×10 <sup>-16</sup>	k <sub>10</sub> /k <sub>7</sub> =2,56
Fase aquosa	H <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	4,19	5,29×10 <sup>9</sup> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	–
	H <sub>2</sub> S(H <sub>2</sub> O)+NO <sub>3</sub> →(H <sub>2</sub> O)H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> <sup>#</sup>	4,11	5,98×10 <sup>9</sup> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	–
	H <sub>2</sub> S+NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)→H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>#</sup>	4,66	2,36×10 <sup>9</sup> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	–

Tabela 1 -  $\Delta G^{0,\#}$  (kcal mol<sup>-1</sup>) e o coeficiente de velocidade k (cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) para a reação com moléculas deuteradas, calculados pela metodologia B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

A dinâmica molecular foi feita utilizando a metodologia B3LYP/6-31G. Em cada cálculo de reação foram simuladas 50 trajetórias a temperatura de 298 K. Os resultados de probabilidade, tempo médio de reação e constante isotópica cinética podem ser vistos na Tabela 2.

	Reação	Probabilidade (%)	t <sub>médio</sub> (fs)	k(D)/k(H)
A)	H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> → HNO <sub>3</sub> + SH	98	13,37	k <sub>A</sub> /k <sub>B</sub> =1,32
B)	D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> → DNO <sub>3</sub> + SD	96	17,71	–
C)	(H <sub>2</sub> O)H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> → (H <sub>2</sub> O)SH + HNO <sub>3</sub>	70	23,63	k <sub>C</sub> /k <sub>E</sub> =1,16
D)	H <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) → SH + HNO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	98	12,84	k <sub>F</sub> /k <sub>D</sub> =1,00
E)	(D <sub>2</sub> O)D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> → (D <sub>2</sub> O)DS + DNO <sub>3</sub>	60	27,59	–
F)	D <sub>2</sub> S-NO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O) → SD + DNO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> O)	98	12,80	–

Tabela 2 – Probabilidade de decomposição do Estado de Transição, tempo médio de reação e constante isotópica cinética de cada reação de decomposição.

A probabilidade de ocorrer a decomposição do estado de transição exposta na reação A da tabela 2 é de 98% e o tempo médio de reação foi de 13,37 fs. Em contrapartida, quando os átomos de hidrogênio do H<sub>2</sub>S são substituídos por deutério, reação B da tabela 1, a probabilidade de decomposição do estado de transição diminui para 96% e o tempo médio de reação aumenta para 17,71 fs. Este resultado mostra que a adição de átomos de deutério ao H<sub>2</sub>S desacelera a decomposição do estado de transição e diminui a probabilidade de ocorrer a reação.

A probabilidade de decomposição do estado de transição exposto na reação C é 70%. O tempo médio de reação para este sistema é estimado ser em torno de 23,63 fs, indicando que a probabilidade de decomposição do estado de transição solvatado pelo H<sub>2</sub>S é menor e a reação é mais lenta do que a reação A.

Analisando a reação D, a decomposição do estado de transição ocorre com uma probabilidade em torno de 98%, que é praticamente igual àquela calculada para o estado de transição sem solvatação com molécula de água. O tempo médio desta reação foi calculada ser em torno de 12,84 fs. Estes resultados indicam que a decomposição do estado de transição solvatando com água pelo NO<sub>3</sub> é um pouco mais rápida do que a reação A. Sendo assim, pode-se perceber que a decomposição do estado de transição solvatado através do radical NO<sub>3</sub> é mais rápida do que a decomposição do estado de transição solvatado através do grupo H<sub>2</sub>S.

Há uma queda para 60% na probabilidade de ocorrer a reação E, ao substituir todos os átomos de hidrogênio por deutério. O tempo médio de reação para este sistema foi calculado ser em torno de 27,59 fs. A constante isotópica cinética para esta reação mostra que a reação C é 16% mais rápida do que a reação E.

A probabilidade de decomposição do estado de transição deuterado solvatando com água pelo NO<sub>3</sub>, reação F, mantém-se constante e igual a 98%, sendo o tempo médio desta reação igual a 12,80 fs. A constante isotópica cinética para esta reação mostra que não há variação no coeficiente de velocidade com relação à reação D.

Foi possível perceber em cerca de 4% das trajetórias das reações (H<sub>2</sub>O)H<sub>2</sub>S-NO<sub>3</sub> → (H<sub>2</sub>O)SH + HNO<sub>3</sub> que a reação se dá por um caminho não convencional, havendo a participação direta de moléculas de água na reação.

## Conclusão

Neste segundo ano de pesquisa, foi feito um estudo da adição de moléculas de água e seu efeito na cinética da reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>. O coeficiente de velocidade para a reação (H<sub>2</sub>O)H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub> em fase gasosa é calculado ser em torno de  $4,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , enquanto que o coeficiente de velocidade para a reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) é em torno de  $2,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , menor do que a reação com moléculas de água solvatando o H<sub>2</sub>S.

Pôde-se confirmar o coeficiente de velocidade do canal de abstração da reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub> em fase aquosa calculado no ano passado. Utilizando a metodologia IEF-PCM, o coeficiente de velocidade para esta reação é em torno de  $5,29 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para a reação (H<sub>2</sub>O)H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>, o coeficiente de velocidade calculado é de  $5,98 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , maior do que a reação sem moléculas de água. Para a reação H<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), o coeficiente de velocidade calculado é em torno de  $2,36 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , menor do que a reação sem moléculas de água ou com moléculas de água solvatando o H<sub>2</sub>S.

O efeito cinético isotópico desta reação mostra que ao deuterar o H<sub>2</sub>S em todas as reações, há a diminuição no coeficiente de velocidade, caracterizando um efeito primário da substituição isotópica. Ao deuterar apenas a molécula de água, efeito secundário, há um aumento do coeficiente de velocidade de todas as reações. Quando a troca de todos os átomos de hidrogênio por deutério ocorre, o coeficiente de velocidade da reação D<sub>2</sub>S(D<sub>2</sub>O)+NO<sub>3</sub> diminui 57%, mostrando que o efeito primário é maior neste caso. Para a reação D<sub>2</sub>S+NO<sub>3</sub>(D<sub>2</sub>O), o coeficiente de velocidade aumenta mais do que 2 vezes, caracterizando uma maior importância do efeito

secundário neste caso. Foi possível perceber também que cerca de 4% das trajetórias das reações  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{S}-\text{NO}_3$  e  $(\text{D}_2\text{O})\text{D}_2\text{S}-\text{NO}_3$  ocorre por um caminho não convencional.

O estudo da Dinâmica Molecular mostra que a solvatação do grupo  $\text{H}_2\text{S}$  e a sua deuteração possui um efeito de retardar a decomposição dos estados de transição  $\text{D}_2\text{S}-\text{NO}_3$ ,  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{S}-\text{NO}_3$  e  $(\text{D}_2\text{O})\text{D}_2\text{S}-\text{NO}_3$ . Além disso, a probabilidade de ocorrência da decomposição é menor do que a decomposição do  $\text{H}_2\text{S}-\text{NO}_3$ . As decomposições dos estados de transição  $\text{H}_2\text{S}-\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{D}_2\text{S}-\text{NO}_3(\text{D}_2\text{O})$  são um pouco mais rápidas e possuem as mesmas probabilidades de ocorrência da decomposição do estado de transição  $\text{H}_2\text{S}-\text{NO}_3$ , a 298 K.

## Bibliografia

- [1] Scalfaferrri, M. C. L. e Pimentel, A. S. *Chem. Phys. Lett.*, v. 470, p.203-209, 2009.
- [2] 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.
- [3] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, *136*, B864.
- [4] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* 1965, *140*, 1133.
- [5] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648.
- [6] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford Univ. Press: Oxford, 1989.
- [7] Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* 2002, *117*, 43.
- [8] Mennucci, B.; Cancés, E.; Tomasi, J. *J Phys Chem B* 1997, *101*, 10506.
- [9] Cancés, E.; Mennucci, B. *J Math Chem* 1998, *23*, 309.
- [10] Cancés, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J Chem Phys* 1997, *107*, 3032.
- [11] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem Rev* 2005, *105*, 2999.
- [12] Uggerud, E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, v.114, p.4265-4268, 1992.
- [13] SCHLEYER, P. R. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- [14] Atkins, P. *Physical Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed. W.H. Freeman and Company, New York, 1998.