

Relatório – Química Experimental I – Disciplina

**Estudo teórico das propriedades físico-químicas e do mecanismo da reação atmosférica**

**Discentes: João José; Maria Joana e outros**

**Docente: Valter Henrique Carvalho Silva**

Anápolis

2018

# INTRODUÇÃO

Espécies livres de halogênio desempenham um papel fundamental dentro da química da atmosfera, uma vez que são capazes de alterar o equilíbrio natural de formação e destruição do ozônio. Estes átomos ao reagir com O3 produzem óxidos de halogênio e gás oxigênio através de um eficiente ciclo catalítico, diminuindo consideravelmente a concentração de ozônio na baixa estratosfera(READ *et al.*, 2008; SAIZ-LOPEZ; VON GLASOW, 2012)

Dentro deste contexto, as reações do tipo são de extrema importância uma vez que tem como produto, justamente, átomos de halogênio. Adicionalmente essas reações de quatro corpos vêm despertando grande interesse na comunidade científica nas últimas décadas devido ao comportamento cinético que estas possuem. As maiorias das reações químicas seguem a lei de Arrhenius na dependência da constante cinética em função da temperatura, no entanto, para esta classe de reação são observados desvios a baixas temperaturas.

Os dados cinéticos catalogados para a reação com HCl mostram uma forte curvatura para temperaturas abaixo de 300 K,(CANNON; ROBERTSHAW, 1984; ZAHNISER; KAUFMAN, 1974) fenômeno descrito como sub-Arrhenius e as reações envolvendo HBr(HUSAIN; PLANE; SLATER, 1981; RAVISHANKARA; WINE; WELLS, 1985) e HI(MOLINA; MOLINA; SMITH, 1984; ZAHNISER; KAUFMAN, 1974) são descritas como típicos casos de reações que possuem dependência negativa da taxa em função da temperatura (anti-Arrhenius). Atualmente, na literatura, esses comportamentos cinéticos têm sido explicados baseados em efeitos quânticos, como tunelamento, e efeitos de orientação dos reagentes, conhecidos como efeitos estereodiâmicos(ANGELO; SOUZA, 2012; ORKIN, 1993; ZAHNISER; KAUFMAN, 1974).

No entanto, mesmo pertencendo a esta importante classe de reações, não há disponível dados cinéticos para a reação . Somente é encontrado estudos para a reação inversa(RAVISHANKARA *et al.*, 1977; SIMS *et al.*, 1994). Diferente das outras reações com haletos de hidrogênio, a reação com HF é endotérmica e apresenta uma alta barreira energética, fator que poderia explicar a dificuldade em se determinar experimentalmente a constante cinética para esta reação.

Desta forma, com o objetivo de descrever teoricamente a dependência da constante cinética em função da temperatura para a reação e assim obter uma compreensão cinética completa das reações entre radicais hidroxil e haletos de hidrogênio, neste trabalho será realizado um estudo utilizando a teoria do estado de transição e suas modificações. Adicionalmente serão realizados cálculos de dinâmica molecular *ab initio* com intenção de obter uma descrição da dinâmica microscópica desta reação.

Na primeira parte do trabalho será abordado o problema referente a produção do radical flúor na atmosfera. Logo em seguida será apresentado o referencial teórico utilizado para determinação da constante cinética da reação. Na seção seguinte serão apresentados os métodos computacionais utilizados para a determinação da constante cinética da reação em estudo. Já na seção de resultados estarão apresentados os dados obtidos da constante cinética bem como os parâmetros geométricos e energéticos dos estados estacionários. Por fim o trabalho será finalizado com as conclusões obtidas através dos resultados alcançados.

# OBJETIVOS

## 2.1 Geral

E trabalho tem como objetivo a determinação dos dados das constantes cinéticas em função da temperatura da reação HF + OH 🡪 F + H2O.

## 2.2 Específicos

1. Ampliar o conhecimento científico do mecanismo dessa reação de grande importância ambiental e industrial.
2. Otimizar os parâmetros geométricos e determinar as energias dos reagentes e produtos das reações usando a DFT e pós-HF
3. Caracterizar os parâmetros geométricos e as energias das estruturas de transições usando a DFT e pós-HF;
4. Esboçar a superfície de energia potencial das reações;
5. Calcular dados cinéticos para as reações através da Bell e da *d*-TST a partir dos parâmetros obtidos por métodos de mecânica quântica;

# MATERIAL E MÉTODOS

1. **Material**

Para a execução do presente projeto o grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA) tem a sua disposição um cluster modelo Server Hp BL460c Gen9, contendo um total de 6 laminas. Onde cada lamina contém:

* CPU 1 – Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2697 v4 @ 2.30GHz (36 Cores)
* CPU 2 – Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2697 v4 @ 2.30GHz (36 Cores)
* Memória Ram – 393216 MB = 393,216 GB
* HD – 279,37 GB
* Storage – 3 TB
* Sistema Operacional   -   Red Hat Enterprise Linux Version 7.3
* Programas de Química Computacional Instalados   -    G09 e CPMD

1. **Métodos**

Para a determinação das constantes cinéticas da reação foram realizados vários cálculos teóricos de estrutura eletrônica utilizando vários níveis de cálculos (DFT e pós-HF) caracterizando os paramentos geométricos e as energias dos reagentes, produtos e da estrutura de transição. Seguindo os seguintes passos:

* 1. Foram calculados os parâmetros geométricos e as energias dos reagentes e produtos usando o nível de teoria MP2/6-31G\*\*, onde foi realizado a minimização da função de onda;
  2. Determinou-se após os parâmetros geométricos e energéticos das estruturas de transição com o nível de teoria MP2/6-31G\*\*, em uma simulação do sistema molecular via Car Parrinello;
  3. A partir das estruturas geométricas obtidas com o nível de teoria MP2/6-31G\*\*, foram calculados a otimização dos parâmetros energéticos usando vários níveis de cálculo (DFT e pós-HF);
  4. A partir dos dados geométricos e energéticos dos estados estacionários foi possível estimar a constante cinética via Teoria do Estado de Transição com correção Deformada (*d*-TST) e de Bell(R.P.BELL, 1959).
  5. Foram também usados os dados da constante cinética em função da temperatura para montar o gráfico de Arrhenius.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros geométricos analisados durante a formação do estado de transição estão representados na figura 1.



**Figura 1** **-** Parâmetros geométricos analisado no estado de transição formado durante a reação.

Analisando a figura 1 podemos observar as distâncias de ligação H1-F (r2) e O-H1 (r1) também observamos o ângulo de ligação O-H1-F (φ) e o ângulo de torsão (Τ) formado por esses quatro átomos. Durante a reação observa-se o aumento da distância r2 e diminuição da distância r1 o que indica o rompimento da ligação H1-F para a formação de uma ligação H1-O durante o caminho da reação.

O estado de transição é caracterizado como a configuração particular ao longo da reação que se define como o estado que corresponde ao máximo de energia ao longo dessa coordenada, para se determinar o estado de transição deve-se determinar o arranjo molecular no caminho da reação entre os reagente e produtos que apresenta somente uma frequência negativa (caracterizando matematicamente como um ponto de cela), o módulo dessa frequência negativa é conhecido como a frequência imaginária.

A distâncias das ligações r1, r2 e o ângulo de ligação e torsão formados na otimização do estado de transição calculado em MP2/6-31G\*\* estão apresentados na Tabela 1, juntamente com frequência imaginaria da vibração do estado de transição.

**Tabela 1-** Geometrias e frequências imaginárias dos estados de transição para a otimização geométrica da estrutura de transição. As distâncias estão em Å; os ângulos de ligação e torsão estão em graus.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Método |  | TS | | | |
| r1 | R2 | φ | τ | ωi |
| MP2/6-31G\*\* | 1,03000 | 1,29000 | 124,49998 | 297,2999 | 2561,500 |

Foi realizado somente o “single point” na estrutura de transição descrita acima, para a determinação de uma melhor energia dos estados estacionários.

Na figura 2 podemos observar o caminho da reação juntamente com a barreira energética apresentada na formação do estado de transição e a variação da energia na reação. Além de podermos observar os níveis de cálculos em que foram otimizados energeticamente os estados estacionários.



**Figura 2 -** Caminho da reação HF + OH 🡪 F + H2O.

Podemos observar que a reação apresenta uma barreira de ativação muito elevada, constatando assim a dificuldade da formação do estado de transição. Além de podermos observar que a reação é endotérmica devido a diferença energética entre os produtos e reagentes ser positiva.

Devido à pequena diferença energética do produto formado com o estado de transição a reação inversa tende a ocorrer logo após a reação ter terminado criando um fenômeno chamado de *recrossing*. De acordo com Pritchard o recrossing é definido como passagem sobre a barreira de potencial que separa as duas espécies seguidas pelo retorno ao lado original(PRITCHARD, 2005). Sendo esse um dos principais motivos da falta de dados cinéticos da reação HF + OH.

Ao compararmos com resultados obtidos para as outras reações desta família, podemos constatar a grande importância da eletronegatividade do halogênio para a formação do estado de transição. Visto que quando maior a eletronegatividade do halogênio maior a dificuldade de se quebrar a ligação com o hidrogênio aumentando assim a barreira de ativação da reação.

Sendo o flúor o átomo mais eletronegativo observamos a grande dificuldade no rompimento da ligação com o hidrogênio para a formação de água ao se ligar com o radical hidroxil. Diferentemente de como podemos observa no HI ou HBr onde a barreira energética é abaixo dos reagentes. Devido a eletronegatividade do Iodo e do Bromo em relação ao flúor podemos constatar que eles liberariam o hidrogênio mais facilmente, com isso diminuindo muito a energia necessária para se começar a reação.

# REFERÊNCIAS

ANGELO, Miguel. **Tese de Doutorado Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas Miguel Angelo Fonseca de Souza Estudo Computacional de Dinâmica de Reações Químicas**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2012.

CANNON, B. D.; ROBERTSHAW, J. S. A time-resolved llf study of the kinetics of OH(u = 0) AND OH(u = 1) WITH HCI AND HBr. **Journal of the Chemical Society** v. 105, p. 380–385 , 1984.

HUSAIN, D.; PLANE, J. M. C.; SLATER, N. K. H. Kinetic investigation of the reactions of OH with the hydrogen halides, HCl, DCl, HBr and DBr by time-resolved resonance fluorescence. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2** v. 77, n. 10, p. 1949 , 1 jan. 1981.

MOLINA, M; MOLINA, L; SMITH, C. The Rate of the Reaction of Oh with Hcl. **International Journal of Chemical Kinetics** v. 16, n. 9, p. 1151–1160 , 1984.

ORKIN, V. L. In Situ Separation of Heterogeneous and Homogeneous Reaction Components in Flow Experiment. v. 25, p. 67–78 , 1993.

PRITCHARD, H. O. Recrossings and Transition-State Theory. **The Journal of Physical Chemistry A** v. 109, n. 7, p. 1400–1404 , fev. 2005.

BELL, R.P.. **THE PROTON in CHEMISTRY**. London: Champman and Hall, 1959.

RAVISHANKARA, A. R. *et al.* A Temperature Dependent Kinetics Study of the Reactions of HCl with OH and O(3P). **Journal of Physical Chemistry** v. 2087, n. 8, p. 2220–2225 , 1977.

RAVISHANKARA, A. R.; WINE, P. H.; WELLS, J. R. The OH + HBr reaction revisited. **Journal of Physical Chemistry** v. 447, n. May 2012, p. 83–85 , 1985.

READ, K. A *et al.* Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean. **Nature** v. 453, n. 7199, p. 1232–5 , 26 jun. 2008.

SAIZ-LOPEZ, A.; VON GLASOW, R.. Reactive halogen chemistry in the troposphere. **Chemical Society reviews** v. 41, n. 19, p. 6448–72 , 7 out. 2012. .

SIMS, Ian R. *et al.* Ultra-low Temperature Kinetics of Neutral-neutral Reactions - New Experimental and Theoretical Results For OH + HBr Between 295 K and 23 K. **J. Chem. Phys.** v. 101, p. 1748–1751 , 1994. .

ZAHNISER, M. S.; KAUFMAN, F. Kinetics of the reaction of OH with HCl. **Chemical Physics Letter** v. 27, n. 4, p. 507–510 , 1974.

# CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DO RELATÓRIO

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Curso** |  | Disciplina |  | |
| **Discentes** |  | | | |
| **Título** |  | | | |
|  | Pobre (30%) | Bom (60%) | Excelente(100%) | Pontos |
| **Introdução (2,0)** | Não foi feita referência explícita ou implícita ao problema em investigação | Dá para perceber o problema como um todo e suas características | A primeira seção explica claramente o problema, suas características e desafios |  |
| **Referências**  **(1,0)** | Não consta qualquer fonte de onde teria sido obtida informação | Há dados sobre autores, idéias e experiências correlatas | Uma boa variedade de autores e dados relevantes sobre o problema é citada |  |
| **Dificuldades (2,0)** | Pouca ou nenhuma informação é fornecida sobre as potenciais barreiras | Informação sobre as barreiras/dificuldades para este tipo de trabalho foi incluída no trabalho | A informação relaciona claramente as barreiras/dificuldades potenciais e indica autores que as experimentaram e suas estratégias para contorna-las |  |
| **Descrição**  **(1,0)** | O trabalho é parcamente descrito | O trabalho é totalmente descrito evidenciando sua motivação, pressupostos teóricos e metodologia usada | O trabalho é total e completamente descrito com exemplos/resultados e comentários sobre os resultados obtidos |  |
| **Redação**  **(2,0)** | É dificil perceber o que o autor está querendo expor. A escrita é embrulhada, há palavras omitidas, erros gramaticais e pontuação inadequada | A escrita é clara mas há excesso de palavras. O significado é por vezes obscuro. Algumas poucas palavras estão faltanto ou mal-escritas e há poucos erros gramaticais ou de pontuação | A redação é clara, concisa, correta. |  |
| **Resultados e Discussão**  **(2,0)** | Não foi apresentada correlação entre os dados obtidos | Mera apresentação de resultados sem mostrar correlação. | Apresentada correlação entre os dados obtidos e suas implicações |  |