

Caracterização teórica das geometrias dos reagentes, estado de transição e produto da reação $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$

Rafael M. Vichiatti,^{1*} Albérico B. F. da Silva,² Roberto L. A. Haiduke²

1. Pós-Doutorando do Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP; *vichiatti_rm@yahoo.com.br

2. Docente do Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP

Palavras Chave: *cinética, entalpia, estado de transição*

Introdução

O formaldeído, H_2CO , é uma molécula de importância em estudos direcionados à atmosfera terrestre, espaço interestelar e química de combustão.¹ Em ambientes astrofísicos, o H_2CO foi primeiramente detectado no ano de 1969² e, desde então, ele vem sendo observado em inúmeras outras fontes, sejam elas de origem galáctica ou extragaláctica.

Por sua vez, o hidrogênio molecular, H_2 , e o monóxido de carbono, CO , são, de longe, as duas moléculas mais abundantes do meio interestelar.³ Neste sentido, fomos encorajados a desenvolver um estudo cinético conectando estas espécies moleculares por meio da reação $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$, sendo que as geometrias teóricas encontradas para os reagentes, estado de transição e produto da referida reação foram escolhidas como tema de discussão neste trabalho.

Resultados e Discussão

Todas as geometrias dos reagentes, estado de transição e produto da reação em estudo foram calculadas por meio do pacote Gaussian 09⁴ em níveis CCSD/cc-pVxZ ($x = T$ e Q). O estado de transição encontrado é planar e conecta os reagentes ao produto em uma única etapa (veja a Figura 1), sendo que tal estrutura é genuinamente um estado de transição, pois apresentou uma única frequência imaginária com valores escalonados de 1821,8i e 1842,1i cm^{-1} , respectivamente, para os níveis de cálculo com $x = T$ e Q . Além disso, um cálculo foi realizado para verificar que o estado de transição em questão realmente conecta os reagentes H_2 e CO ao produto H_2CO .

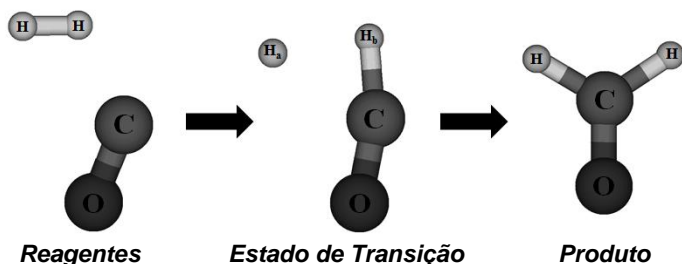


Figura 1. Caminho percorrido pela reação $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$ (plotada com o programa Molden 5.3⁵).

Assim, disponibilizamos os resultados teóricos das geometrias em questão na Tabela 1. Nesta tabela é possível notar que, de forma geral, os comprimentos de ligação e os ângulos previstos pelo cálculo CCSD/cc-pVTZ são maiores que aqueles previstos com o maior conjunto de funções de base considerado.

Ainda na Tabela 1, podem ser encontrados os valores experimentais dos referidos parâmetros para as moléculas de H_2 , CO e H_2CO e observamos que o maior desvio entre os valores teóricos e experimentais é da ordem de 0,35%. Ademais, é possível também notar que o

nível CCSD/cc-pVQZ é melhor para descrever ligações simples, enquanto o cálculo CCSD/cc-pVTZ é mais bem indicado para representar ligações múltiplas.

Tabela 1. Distâncias de ligação teórica e experimental (em angstroms), r , e ângulos (em graus), θ , dos reagentes, produto e estado de transição da reação $H_2 + CO \rightarrow H_2CO$.

Molécula	Parâmetro	CCSD/ cc-pVTZ	CCSD/ cc-pVQZ	Exp.
H_2	$r(H-H)$	0,7426	0,7419	0,7414 ⁶
CO	$r(C-O)$	1,1288	1,1243	1,1283 ⁶
Estado de Transição	$r(C-H_a)$	1,6563	1,6534	...
	$r(C-H_b)$	1,0943	1,0957	...
	$r(H_a-H_b)$	1,2946	1,2910	...
	$r(C-O)$	1,1642	1,1601	...
	$\theta(H_a-C-O)$	111,57	111,40	...
	$\theta(H_b-C-O)$	162,90	162,66	...
	$\theta(C-H_a-H_b)$	41,30	41,45	...
H_2CO	$r(C-H)$	1,1011	1,1000	1,099 ¹
	$r(C-O)$	1,2030	1,1998	1,203 ¹
	$\theta(H-C-O)$	121,92	121,81	121,75 ¹

O ângulo formado pelos átomos $H-C-O$ do formaldeído é o único de caráter experimental que está disponível na Tabela 1. Neste caso, o cálculo CCSD/cc-pVQZ é o que mais se aproxima do valor experimental (desvio de 0,05%). Os testes efetuados com a base cc-pVTZ possuem um desvio maior, de 0,14%, mas, mesmo assim, este é um desvio aceitável se comparado ao desvio máximo de 0,35% discutido inicialmente.

Conclusões

Todas as distâncias de ligação e os ângulos calculados, tanto em nível CCSD/cc-pVTZ quanto com o CCSD/cc-pVQZ, estão em excelente acordo entre si, bem como em relação aos dados experimentais disponíveis.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro (2010/18743-1 e 2014/23714-1).

¹ De MARTINS, L. M. M. A.; ALBILLA, G.; SILVA, E. C. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 10805-10812, 1998

² SNYDER, L. E. et al. *Physical Review Letters*, v. 22, p. 679-681, 1969

³ HIRAOKA, K. et al. *The Astrophysical Journal*, v. 577, p. 265-270, 2002

⁴ FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009

⁵ SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, v. 14, p. 123-134, 2000

⁶ LIDE, D. R. *HandBook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2004