

# Efeitos Dinâmicos e Quebra da Teoria do Estado de Transição na Reação $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}\cdot$ : Um Estudo de Trajetórias Clássicas *Ab Initio*

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)<sup>1</sup> e Stella Maris Resende (PQ)<sup>2\*</sup>

\*stella@ufsj.edu.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, ICEX, UFMG; <sup>2</sup>Departamento de Ciências Naturais, UFSJ.

Palavras Chave: teoria do estado de transição, trajetórias clássicas, *ab initio*, química atmosférica,  $\text{H}_2\text{S}$ .

## Introdução

Em geral, reações atmosféricas envolvem espécies radicalares, as quais são espécies muito reativas, levando a energias de ativação baixas. Em alguns casos, estas reações levam à formação de adutos, os quais são estabilizados em fase gasosa por colisões com outras moléculas. A cinética destas reações pode ser investigada através de Teoria do Estado de Transição (TST) ou Teoria RRKM. Entretanto, quando as espécies envolvidas têm poucos átomos, é possível que não haja uma distribuição adequada de energia no aduto, o que leva a uma dissociação rápida e a uma quebra da teoria do estado de transição. Em um estudo anterior da reação entre  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{Cl}\cdot$ , utilizando cálculos *ab initio* de alto nível e TST variacional, mostramos que esta reação não tem barreira de energia eletrônica, mas há um estado de transição variacional (máximo na energia livre) com  $\Delta G^\ddagger = 3.17$  kcal/mol, ocorrendo com uma distância S-Cl em torno de 5 Å. Esta barreira corresponde a uma constante cinética de  $1,2 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, a qual é cerca de 10 ordens de grandeza mais rápida do que a observada experimentalmente. Neste trabalho, investigamos a causa desta discrepância através do estudo de trajetórias clássicas.

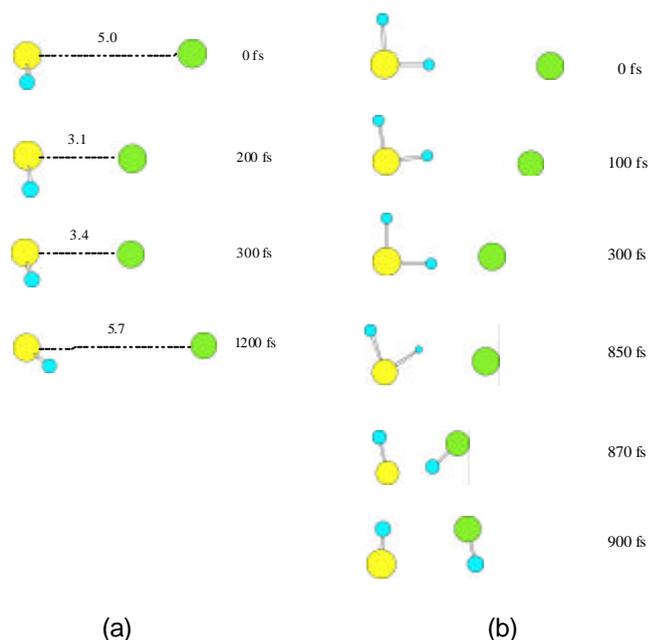
## Metodologia de Cálculo

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando-se teoria do funcional da densidade em nível B3LYP/6-31G(d) para se obter a superfície de energia potencial *on the fly*. As trajetórias clássicas foram obtidas integrando-se as equações newtonianas, utilizando-se o programa Gamess. Como condições iniciais, consideramos o  $\text{Cl}\cdot$  com energia cinética térmica e o  $\text{H}_2\text{S}$  em repouso, sendo a reta S-Cl escolhida como direção do movimento. Somente duas trajetórias representativas foram analisadas.

## Resultados e Discussão

A figura 1a mostra a primeira trajetória calculada, onde o movimento do cloro em direção ao enxofre do  $\text{H}_2\text{S}$  leva à formação e posterior dissociação do aduto, em uma escala de tempo de 1 ps. Neste caso, não há tempo suficiente para o sistema se equilibrar,

redistribuindo a energia entre os modos ou colidindo com outras moléculas em fase gasosa. Ou seja, o aduto não é efetivamente formado, pois geralmente é necessário um tempo de cerca de 10 ps para o sistema equilibrar. Portanto, esta trajetória leva a um refluxo sobre a superfície divisora que define o estado de transição. Isto corresponde a uma quebra da TST, uma vez que um dos seus pressupostos básicos é que não há refluxo sobre a superfície divisora. Na figura 1b, é apresentada a segunda trajetória, onde o  $\text{Cl}\cdot$  colide colinearmente com uma das ligações S-H do  $\text{H}_2\text{S}$ . Esta colisão leva a uma excitação vibracional do  $\text{H}_2\text{S}$ , estabilizando o aduto formado. Em seguida, este aduto excitado se decompõe nos produtos  $\text{HCl}$  e  $\text{HS}\cdot$ , entre 850 e 870 fs.



**Figura 1.** Trajetórias clássicas calculadas para a colisão de  $\text{Cl}\cdot$  com  $\text{H}_2\text{S}$ . a) colisão ortogonal ao plano do  $\text{H}_2\text{S}$ . b) colisão colinear à ligação H-S.

## Conclusões

Através do estudo de duas trajetórias clássicas cuidadosamente escolhidas, pôde-se explicar o comportamento do sistema reativo  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}\cdot$  com relação à quebra da teoria do estado de transição.

## Agradecimentos

*Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*

Os autores agradecem ao CNPq.