

Determinação teórica da termoquímica do ácido metanossulfônico.

Nathália Fernandes Carvalho (IC),* Stella Maris Resende (PQ).

*nathaliaufs@yaho.com.br

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, 36301-160, São João del Rei, MG, Brasil.

Palavras Chave: ácido metanossulfônico, entalpia de formação, ab initio.

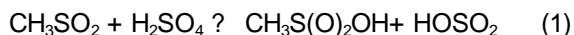
Introdução

O ácido metanossulfônico ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, MSA) é um importante produto da oxidação atmosférica do sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3), o qual é a principal fonte natural de enxofre na atmosfera. O MSA atua na formação de aerossóis de sulfato. Essas partículas de aerossol dispersam parte da radiação solar incidente na terra, aumentam o albedo e atuam como um centro de nucleação de nuvens.

Devido à influência do MSA na regulação do clima e das temperaturas globais, é necessário entender como ocorre sua decomposição atmosférica, o que requer dados precisos de sua termoquímica. Visando obter valores confiáveis para a entalpia padrão de formação do MSA, realizamos cálculos *ab initio* de alto nível da correlação eletrônica e com bases adequadas para cálculos correlacionados.

Resultados e Discussão

Através da otimização da geometria do MSA em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z, encontramos uma única estrutura estável para a espécie, conforme descrita na Fig.1. A fim de reduzir os erros no cálculo da entalpia de formação do MSA, utilizamos uma reação isodésmica, que é aquela que apresenta os mesmos grupos e componentes nos reagentes e produtos, de modo que os erros se anulem em ambos os lados da reação. A reação utilizada foi a seguinte:



Todas as espécies presentes nessa reação foram otimizadas em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z. Depois, realizou-se cálculos para todos os pontos estacionários nos níveis UMP2/cc-pV(D+d)Z e

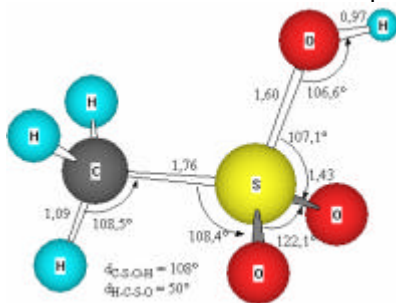


Figura 1. Estrutura do MSA.

UMP2/cc-pV(Q+d)Z, a fim de obter a extrapolação para um conjunto de funções de base completo (CBS). Realizamos cálculos em nível CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z e empregamos a aproximação da Aditividade a fim de obter um melhor tratamento da correlação eletrônica para os pontos estacionários. Os modos normais de vibração de todas as espécies envolvidas na reação 1 foram determinados em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z. A partir disso, obteve-se os valores de entalpia das referidas espécies a 298,15 K e pressão de 1 atm. Na Tabela 1, constam os valores de energia eletrônica e entalpias obtidos nos níveis de cálculo empregados, os quais foram utilizados para obter a entalpia padrão da reação 1.

Os valores de $\Delta H_{f,298}^\circ$ utilizados para o CH_3SO_2 , H_2SO_4 e HOSO_2 foram obtidos da literatura, sendo, respectivamente, -218,4, -735,11 e (-373 ± 6) kJ/mol. O $\Delta H_{f,298}^\circ$ calculado para a reação 1 é 11,49 kJ/mol e, assim, obteve-se $\Delta H_{f,298}^\circ$ para o MSA igual a -569,0 kJ/mol em nível CCSD(T)/CBS. Este valor concorda bem com aquele determinado experimentalmente, que é $-562,4 \pm 9,6$ kJ/mol,¹ estando dentro dos limites de erro.

Tabela 1. Energias eletrônicas e entalpias padrões (em H) das espécies envolvidas na reação (1).

Espécies	$E_{\text{ELETRÔNICA}}$	H_{TOTAL}
	CCSD(T)/ CBS	CCSD(T)/CBS
CH_3SO_2	-587,900416	-587,848624
H_2SO_4	-699,638058	-699,592184
MSA	-663,724110	-663,654430
HOSO_2	-623,809997	-623,782000

Conclusões

A concordância do valor de entalpia de formação obtido com o experimental indica que o nível de cálculo empregado é adequado para estudar reações atmosféricas envolvendo essa espécie, o que permite investigar teoricamente a decomposição atmosférica do MSA neste nível.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

¹Guthrie, J.P.; Gallant, R.T *Can. J. Chem.*; **2000**, 78, 1295.