

Estimativa teórica do calor de formação de espécies RO· e ROH

*Fabrício M. Miranda (IC)¹, Jaime Dias da Silva Filho (IC)¹, Luiz Augusto Gesteira (PQ)¹

¹ Laboratório de Físico-Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Rua José Moreira Sobrinho, s/n Jequiezinho, Jequié, Ba

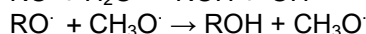
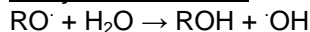
*fabriquimico@yahoo.com.br

Palavras Chave: Termoquímica, cálculos teóricos, Gaussian03, G3

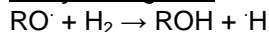
Introdução

Os cálculos de estrutura eletrônica implementados em pacotes computacionais tipo o Gaussian03, vem permitindo a estimativa de quantidades termoquímicas com bastante confiabilidade e tempos cada vez menores em função do avanço da tecnologia dos microcomputadores. Essa técnica vem se firmando como uma ferramenta tanto para a pesquisa como na formação acadêmica de estudantes de química e engenharia química. O presente trabalho efetuou a estimativa do calor de formação de 16 alcoóis e 16 radicais correspondentes, usando os modelos G3, G3MP2, CBS-4M, CBS-Q e CBS-QB3. Expressões da mecânica estatística obtidas do texto "Thermochemistry in Gaussian" e abordagens de reações isodésmicas e isogíricas foram utilizadas para essas estimativas.

Reação isodésmica:



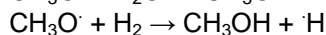
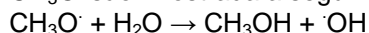
Reação isogírica:



Resultados e Discussão

As estruturas moleculares usadas nos cálculos foram obtidas através dos programas Avogadro e Molden. Algumas estruturas moleculares foram pré-otimizadas ao nível de teoria semi-empírico usando arquivos gerados pelo programa Avogadro no programa PC-GAMESS e posteriormente o cálculo com o programa Gaussian03, operando em ambiente Linux Ubuntu 9.10. Dos arquivos de saída no programa Gaussian03, foram obtidos a energia eletrônica total, energia do ponto zero, entalpia total, entre outros.

A reação isodésmica e a reação isogírica usadas para obtenção do calor de formação do radical CH₃O· são mostrada a seguir:



Com os valores das energias eletrônicas ou entalpias de cada espécie em cada reação e valores da literatura do calor de formação para os alcoóis, água, hidrogênio atômico e hidrogênio é determinado facilmente o calor de formação da espécie sob investigação.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Energias eletrônicas são dadas em hartree e convertidas para kcal.mol⁻¹ pela fator 627,5095.

Os resultados obtidos através das diversas metodologias foram comparados a aqueles valores disponíveis na literatura, valores obtidos através da energia de dissociação de ligação e da regra da aditividade para cada espécie em investigação.

De um modo geral, os valores do calor de formação dos alcoóis obtidos nestes trabalho, estão na faixa de ± 2 kcal.mol⁻¹ e ± 4 kcal.mol⁻¹ para os radicais quando comparado aos valores disponíveis.

A Tabela mostra os cálculos necessários para estimativa do calor de formação do radical CH₃O· Usando o modelo G3:

Tabela 1. Dados para obtenção do calor de formação do radical CH₃O·. A segunda linha corresponde às energias eletrônicas (em hartree) obtidas do modelo G3; a terceira linha, entalpias de formação(em kcal.mol⁻¹) obtidas do NIST¹

| CH ₃ O· | H ₂ O | CH ₃ OH | ·OH |
|--------------------|------------------|--------------------|--------|
| -114,96 | -76,38 | -115,63 | -75,69 |
| x | -57,8 | -49 | 9,3 |

O que resulta em +5,2 kcal.mol⁻¹ como o Δ_fH^o para o radical CH₃O· num desvio de +1,1 kcal.mol⁻¹ para o valor apresentado no NIST.

Conclusões

Pelos resultados obtidos e analisando os custos computacionais gastos para efetuar os cálculos em microcomputadores e estações de trabalho, observou-se que a metodologia mostra-se promissora aos objetivos desejados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Jair Menegon, Noriberto Pradie e Harrauld Linnert do LCQUIM, Instituto de Química da USP, pelos cálculos com o programa Gaussian03 em seus computadores.

¹ H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, and S.E. Stein, "Neutral Thermochemical Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved February 3, 2011).