

Estimativa teórica da constante de velocidade da reação $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{C}$ em função da temperatura

Roberto L. A. Haiduke (PQ), Rafael M. Vichiatti (PG), Albérico B. F. da Silva (PQ)

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.
haiduke@iqsc.usp.br

Palavras chave: estado de transição, cinética, constante de velocidade, correção de Wigner

INTRODUÇÃO

A reação do radical CH com uma vasta gama de moléculas tem sido amplamente estudada experimentalmente ao longo de décadas. Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo teórico da cinética do CH com CO, formando os produtos C e HCO para um grande intervalo de temperatura.

METODOLOGIA

As geometrias, energias eletrônicas e correções térmicas dos reagentes, dos produtos e do estado de transição foram calculadas em nível CCSD/cc-pVTZ por meio do pacote Gaussian 09.¹ A pressão de 1 atm foi selecionada, juntamente com o fator de escala de 0,941² para correção das frequências vibracionais. Além disso, tais geometrias foram estimadas de forma precisa, com auxílio do comando *verytight*, e o algoritmo IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) comprovou que o estado de transição encontrado previamente realmente conecta os reagentes aos produtos da reação de interesse neste trabalho. Por fim, as constantes de velocidade no sentido direto da referida reação foram aferidas por meio de uma extrapolação de base completa³ calculada em nível CCSD(T)/cc-pVnZ ($n = \text{Q e 5}$), e a correção de Wigner para o tunelamento também foi considerada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{C}$ é endotérmica no sentido direto e a entalpia de ativação necessária para os reagentes se transformarem em produtos varia muito pouco (entre 59,9 e 60,5 kcal mol⁻¹) quando a temperatura aumenta de 300 para 4000K (veja a Tabela 1). Além disso, nesta mesma tabela, a constante de velocidade de tal reação aumenta consideravelmente de 10⁻⁵⁸ para 10⁻¹⁶ cm³ s⁻¹ no mesmo intervalo de temperatura,

indicando claramente que esta reação é processada mais facilmente em altas temperaturas.

Tabela 1. Entalpia de ativação, ΔH_a , e constante de velocidade no sentido direto, k_d , da reação $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{C}$ em função da temperatura.

Temperatura (K)	ΔH_a (kcal mol ⁻¹)	k_d (cm ³ s ⁻¹)
300	60,5	2,17×10 ⁻⁵⁸
500	60,2	1,42×10 ⁻⁴⁰
700	60,1	6,44×10 ⁻³³
1000	60,0	3,84×10 ⁻²⁷
1500	59,9	1,34×10 ⁻²²
2000	59,9	2,73×10 ⁻²⁰
2500	60,0	6,97×10 ⁻¹⁹
3000	60,0	6,25×10 ⁻¹⁸
3500	60,0	3,07×10 ⁻¹⁷
4000	60,0	1,03×10 ⁻¹⁶

CONCLUSÕES

Um estudo teórico-cinético foi realizado para a reação $\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{C}$ e conclui-se que ela é endotérmica no sentido direto e se processa mais rapidamente em altas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

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

¹ M. J. Frisch et al. Gaussian 09. Gaussian Inc. Wallingford CT, (2009).

² R. D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, (2013).

³ R. F. K. Spada et al., Chem. Phys. Lett., 557, 37, (2013).