

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Centro de Ciências Exatas - CCE
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFIS

YAGO GONÇALVES BORGES

**ESTUDOS SOBRE DINÂMICA MOLECULAR DE
SISTEMAS DE INTERESSE ATMOSFÉRICO**

VITÓRIA
2018

YAGO GONÇALVES BORGES

**ESTUDOS SOBRE DINÂMICA MOLECULAR DE
SISTEMAS DE INTERESSE ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, na área de Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Cândido Mota

VITÓRIA

2018

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, a minha família fundamental em minha vida, em especial aos meus pais, as minhas tias Ângela Maria Gonçalves e Maria da Penha Gonçalves e aos meus irmãos Ycaro e Ytalo.

Agradeço aos meus amigos Daniel Coura, Jenifer Geribola, Lucas Carvalho, Luciano Fiorini, Raquel E. Fazolo, Carlos Felipe, Ébano Vítor, Renan Pedrosa que se fizeram presente em vários momentos dessa jornada. Além dos colegas da sala dos alunos Felipe, David, Eddy, Sara, Pedro Otávio, Rodrigo, Waldemar e tantos outros.

Ao professor Vinícius Mota pela paciência, orientação e generosidade em todos esses anos de trabalho e ensinamentos. Agradeço aos professores e alunos do Grupo de Física Atômica Molecular da Ufes.

Agradeço aos membros do Programa de Pósgraduação em especial ao funcionário da Secretaria do Programa de Pósgraduação em Física José Carlos Coutinho pela competência e carinho no trato dos trâmites burocráticos que cercam uma pós graduação e também pelas conversas divertidas que tantas vezes me descontraíram. E ao CNPq pela bolsa.

Resumo

Neste trabalho foi feito uma revisão bibliográfica robusta sobre o estudo de reações químicas dentro de uma perspectiva da Química quântica. Optamos por fazer uma abordagem que parte do ponto de vista macroscópico e avança para a parte microscópica, onde se enquadram algumas metodologias tais quais o Método de trajetórias quaseclássicas e a Teoria do estado da transição. Como resultado foram feitos cálculos que envolvem a molécula de HN_2 .

Palavras chave: Moléculas. Química quântica. Reações químicas. Dinâmica molecular.

Abstract

This work presents a robust literature review of the chemical reactions from a perspective of quantum chemistry. We employed an approach that starts from the macroscopic point of view and advances to the microscopic part, where some methodologies such as the quasiclassical trajectory method and the Transition state theory. As a result we performed calculations involving the HN_2 molecules.

Keywords: Molecules. Quantum chemistry. Chemical reactions. Molecular dynamics.

Lista de Figuras

1.1	Esquema para encontrar $k(T)$	14
2.1	Barreira de energia entre reagentes e produtos.	20
2.2	Gráfico da energia de Gibbs versus ξ	34
3.1	Esquema de aparato experimental.	69
3.2	Esquema de espalhamento	75
3.3	Desenho esquemático de uma reação.	80
3.4	Esquema em que se observa a definição dos parâmetros ρ , b , θ , ϕ , η e χ	82
3.5	Gráfico da energia em função do caminho de reação	88
4.1	Exemplo de vários cruzamentos evitado	95
4.2	Cruzamento evitado real	96
4.3	Gráfico da variação da constante de reação pela temperatura.	98
4.4	Gráfico da variação da constante de reação pela temperatura em escala logarítmica	99
6.1	Esquema de uma caixa de dimensões L, L e Δx	102

Lista de Tabelas

4.1	Tabela com valores de Temperaturas, $k(T)$, $\Delta k(T)$, b e do número de trajetórias.	97
-----	--	----

Lista de Abreviaturas

BO	Born-Oppenheimer
CM	<i>Centro de massa</i>
DC	<i>Dynamical Correlation</i>
DMBE	<i>Double Many Body Expansion</i>
EHF	<i>Extended Hartree-Fock</i>
ET	<i>Estado de Transição</i>
LEPS	<i>London-Eyring-Polanyi-Sato</i>
MBE	<i>Many Body Expansion</i>
PEC	<i>Potential Energy Curve</i>
PECs	<i>Potential Energy Curves</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
PNR	<i>Ponto de não retorno</i>
QCT	<i>Quasiclassical Trajectory</i>
RRKM	<i>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus</i>
TSH	<i>Trajectory Surface Hopping</i>
TST	<i>Transition State Theory</i>

Conteúdo

Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	8
Lista de Abreviaturas	9
1 Introdução	13
2 Aspectos Macroscópicos	17
2.1 Introdução	17
2.2 Reações, Termoquímica e Equilíbrio químico	18
2.2.1 Reações químicas	18
2.2.2 A 1 ^a Lei da Termodinâmica para reações químicas e o calor de reação	20
2.2.3 Equilíbrio químico	25
2.2.4 Princípio de Lechatelier	38
2.3 Cinética química: Fundamentos, Aspectos fenomenológicos e Introdução aos seus aspectos teóricos	43

2.3.1	Leis de Velocidade	45
2.3.2	A dependência da temperatura da constante de reação	46
2.3.3	Mecanismos de Reação	47
3	Aspectos Microscópicos	51
3.1	Introdução	51
3.2	A Equação de Arrhenius e a Constante de Equilíbrio	52
3.3	A Teoria de Colisões para taxas de reação	53
3.4	Teoria da Taxa absoluta	55
3.4.1	Energia de Gibbs e entropia de ativação	59
3.5	Superfícies de Energia Potencial	61
3.5.1	A Aproximação Born-Oppenheimer	61
3.5.2	Topologia geral de Superfícies. Energias eletrônicas, Modelos analíticos	63
3.6	Introdução a Teoria do Estado de Transição e ao Método das Trajetórias Quaseclássicas	67
3.6.1	Descrição microscópica e macroscópica	67
3.6.2	Seção de choque e constante de reação	67
3.6.3	Método da Trajetória Quaseclássica (QCT)	77
3.6.4	Teoria do estado de transição (TST)	86
4	Resultados	94
5	Conclusão	100
6	Apêndice A	101
6.1	Distribuição de Maxwell das velocidades	104
7	Apêndice B	109
7.1	Revisão de Física Estatística	109

7.1.1	Configurações e pesos estatísticos	110
7.1.2	Tipos de Função Partição	111
7.1.3	A Função Partição molecular	112
7.2	Cálculo da constante de reação em termos da função partição	116
8	Apêndice C	119
9	Apêndice D	121
9.1	Reações de 2 ^a ordem com 2 reagentes	122
	Bibliografia	123

Capítulo 1

Introdução

Um dos objetivos desta dissertação é fazer uma revisão bibliográfica sobre o assunto de dinâmica molecular voltada para sistemas gasosos de moléculas de até 5 átomos de interesse atmosférico. Optamos por fazer uma abordagem teórica que partiu do ponto de vista macroscópico para o microscópico. Dessa forma, estudou-se tópicos que vão desde o empirismo da físico-química, passando pela abordagem da Física estatística, até chegar a modelos com abordagem quântica. Utilizou-se como guia para estudar reações químicas a grandeza constante de reação, ainda que existam outras grandezas importantes para o estudo do fenômeno. A dissertação está dividida em duas partes: uma macroscópica e outra microscópica.

O estudo de dinâmica molecular tem por função entender o que é uma reação química. Reação química é um fenômeno estudado a séculos pelos químicos e dentre os métodos desenvolvidos vários tem em comum o foco em uma grandeza chamada de constante de reação. Tal é esse protagonismo que basicamente todas as metodologias e teorias que estudaremos tem por objetivo encontrar essa grandeza. Podemos encontrar o algoritmo de como é feito o estudo de uma reação química e portanto da dinâmica molecular por meio do esquema na figura 1.1.

A figura 1.1 apresenta as principais teorias que fazem parte do algoritmo geral para se encontrar k , todos os elementos do esquema serão estudados no decorrer da

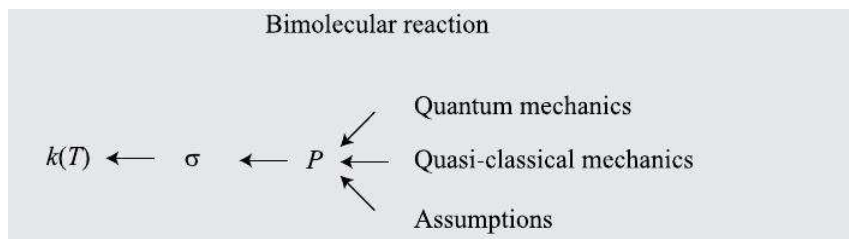


Figura 1.1: Esquema para encontrar $k(T)$ em que P é a probabilidade da reação, σ é a seção de choque reativa e k a constante da reação, retirado de livro [1].

dissertação.

O objetivo desta dissertação é de realizar cálculos de dinâmica em moléculas de interesse atmosférico. Em específico trabalhamos com a molécula de HN_2 .

Sendo assim começaremos com uma breve revisão histórica. Com todo afloramento da Mecânica quântica no início do século XX é natural que tenha-se buscado resolver o problema das reações químicas usando os recentes estudos. Porém, como já foi discutido neste texto, tal prática nem sempre é possível ou viável. Nesta perspectiva um dos primeiros a estudarem reações químicas usando trajetórias clássicas foram Eyring e Polanyi [2] com trabalhos em meados da década de 30. Fazendo estudos mais especificamente da molécula de H_3 e reações de H e H_2 ¹. Mas outros estudos em outras moléculas não se seguiram devida a falta de recurso computacional. As máquinas da época não conseguiam realizar as contas exigidas nos trabalhos, por isso, nos anos seguintes não foram publicados artigos nessa linha de pesquisa. Assim outros problemas químicos tomaram o protagonismo, o interesse era discutir a relação entre função potencial e dinâmica. Uma destas discussões se encontra no artigo de Evans e Polanyi [4] de 1939, outro trabalho posterior mas que também discute o tema é um texto escrito por Kuntz [5]. Após muitos trabalhos sobre H_3 , H_2 e H e do avanço da tecnologia, conseguiu-se atacar problemas de trajetórias planares das reações do tipo $\text{A} + \text{BC}$ podemos citar como exemplo os trabalhos de Blais e Bunker [6–8] de 1962, 1963 e 1964 que são programas de computador que fazem estes

¹Uma discussão mais detalhada sobre a cronologia de trajetórias clássica e semiclássica até meados da década de 70 se encontra num artigo de revisão do Porter [3]

cálculos e os trabalhos de Bunker [9, 10] de 1962 e 1964 que são artigos de cálculo de trajetórias que foram usados para testar a Teoria RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus), como será colocado neste trabalho esta teoria tem caráter mais estatístico, outra abordagem para estudar reações químicas.

Em meados da década de 60, há nos trabalhos de Karplus, Porter e Sharma [11, 12] (1964 e 1965) uma tendência a misturar os cálculos de trajetória com métodos estatísticos, surge assim uma técnica que mistura o cálculo de trajetórias tridimensionais com a média de Monte Carlo para calcular seção de choque reacional como função dos estados inicial translacional e estados internos dos reagentes. Como os estados internos rotacionais e vibracionais tem natureza quântica e isto é levado em consideração nas contas, logo estes cálculos não são puramente clássicos nem totalmente quânticos, são portanto quaseclássicos. Karplus e Raff [13, 14] em 1964 e 1966 escreveram trabalhos que estenderam a ideia acima e incluíram a análise das distribuições dos estados finais e ângulos de espalhamento para fazer uma comparação usando uma superfície empírica.

Boa parte dos cálculos em dinâmica que se seguiram usaram as funções do tipo London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) ou funções energia potencial empíricas ou semiempíricas. Como também será abordado nesta dissertação o cálculo da dinâmica é muito sensível a precisão da função energia potencial, por isso, um próximo avanço significativo em cálculos de trajetórias só foi possível com o surgimento das superfícies Expansão de muitos corpos (Many body expansion, MBE) e a Expansão dupla de muitos corpos (Double many body expansion, DMBE), com os trabalhos de Murrell [15] et al em 1977 e Varandas [16] 1985, respectivamente. E é dentro desta perspectiva que este trabalho se enquadra.

Existe enorme relevância no estudo da camada de ozônio haja visto sua importância para vida humana, pois trata-se de ser o único gás que filtra a radiação ultravioleta do tipo B (UV-B), que é nociva aos seres humanos [17]. Ao tratarmos moléculas de interesse atmosférico estamos interessados, em especial, em moléculas

que estão envolvidas na depleção do ozônio. A destruição da camada de ozônio ocorre devida a presença de substâncias químicas halogenadas contendo átomos de cloro (Cl), fluor (F) e bromo (Br) todas essas substâncias foram jogadas na atmosfera devida à ação humana. O orientador juntamente com seus alunos estudam as seguintes moléculas que tem esse interesse, são elas: ClO_2 , HCO e HSO . Outra vertente das moléculas de interesse atmosférico está na astrofísica quando se propõe estudar a atmosfera de outros planetas. A molécula HN_2 foco de estudo desse trabalho é um exemplo dessa aplicação. Pois a molécula de N_2 é responsável pelo fenômeno de luminescência atmosférica no planeta Marte [18] e na lua de Titan [19]. Além disso a molécula é relevante para o estudo de plasmas em geral.

Capítulo 2

Aspectos Macroscópicos

2.1 Introdução

O objetivo desta parte é dar um entendimento fenomenológico do problema. Sendo assim, exploraremos os aspectos mais voltados para química em seu âmbito experimental, tentando em seguida formalizar tais aspectos usando conceitos de termodinâmica. Muitos são os resultados importantes desta primeira parte. O primeiro deles é a quantificação da energia de ligação, tão importante no momento em que definimos dinâmica molecular como sendo quebra e formação de ligações. Outra relevante discussão se encontra na parte de Leis de velocidade pois surge neste contexto a constante de velocidade, que é a nossa constante de reação, grandeza condutora da dissertação. As Leis de velocidade, apesar de valerem fora do equilíbrio, tem nesta circunstância uma relação simples com a constante de equilíbrio, que pode ser medida em laboratório.

2.2 Reações, Termoquímica e Equilíbrio químico

2.2.1 Reações químicas

Uma reação química consiste fenomenologicamente na “quebra de ligações entre os átomos de uma ou mais moléculas e/ou a formação de outras novas ligações, criando moléculas diferentes” [20]. Em geral, uma reação química ocorre acompanhada de um balanço energético entre os átomos (ou moléculas) antes da reação (reagentes) e os átomos formados após a reação (produtos). É esperado que uma reação seja favorável quando os produtos tem energia potencial menor que os reagentes, havendo então uma transformação de reagentes em produtos. De maneira bastante análoga ao que ocorre com uma corrente elétrica que flui no sentido do menor potencial elétrico. Desse ponto de vista reações químicas não passam de observações de uma característica realizadas por físicos e químicos há séculos na natureza: sistemas físicos tendem para o estado de menor energia potencial. Entretanto essa tendência frequentemente não é espontânea quando se trata de reações químicas, ou seja, não basta os elementos químicos estarem confinados no mesmo ambiente, ou estarem muito próximos para que a reação ocorra. Colocando de outra forma, para haver transformação de reagentes em produtos é necessário um percurso ou uma série de passos que são bastante particulares para cada processo, o conjunto de passos são chamados de mecanismos da reação. Os mecanismos podem ser unimoleculares, quando temos apenas uma moléculas gerando os produtos, bimoleculares quando temos 2 (duas) e termoleculares quando são 3 (três) as moléculas que geram os produtos. Existem subclassificações dentro dessa classificação, mas aqui estaremos interessados nas reações bimoleculares e unimoleculares. Um exemplo de uma reação unimolecular seria [21]



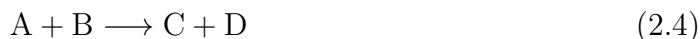
Que pode ser representada como



enquanto como exemplo de reação bimolecular temos



Cuja representação é dada por



É um fato experimental que quando há uma formação de uma ligação existe liberação de energia, enquanto que na quebra de uma ligação temos que fornecer energia à molécula. Quando falamos de energia a nível molecular, estamos nos referindo a energia cinética (seja os níveis vibracional, rotacional ou translacional), ou seja, a energia liberada ou dada à molécula é interpretada como sendo este tipo de energia. Esta, num modelo mais didático, seria resultado da colisão das moléculas entre elas próprias e com as paredes do recipiente onde estão confinadas. Estes choques entretanto são normalmente insuficientes para que as reações ocorram, e pode ser necessário injetar energia nesses sistemas na forma de calor.

No choque entre 2 moléculas, há repulsão eletrônica devido às suas respectivas nuvens eletrônicas, sendo portanto necessário vencer essa repulsão para que ocorra a reação. A energia necessária para vencer tal barreira é chamada Energia de ativação (E_a): exceto devido a efeitos quânticos, a reação só ocorre quando os reagentes tem energia suficiente para vencer a barreira de energia. Tal conceito está representado na figura 2.1.

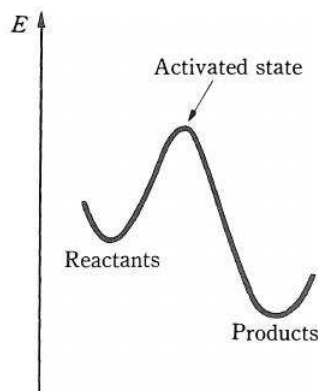


Figura 2.1: barreira de energia entre reagentes e produtos, retirado de livro [21].

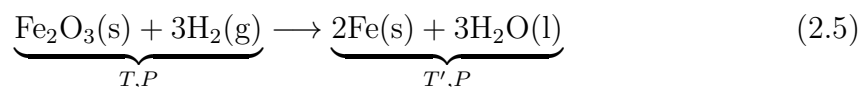
2.2.2 A 1ª Lei da Termodinâmica para reações químicas e o calor de reação

Temos como um fato experimental que reações químicas tendem a liberar ou absorver calor do meio, e elas podem portanto ser classificadas segundo esse critério. Quando o fluxo de calor acontece para fora do sistema (ou a reação libera calor) temos que a reação é exotérmica e quando há absorção de calor temos que ela é endotérmica. Como estamos sempre nos referindo ao calor numa reação, seja absorvido ou liberado, faz sentido definirmos o calor de reação: *Calor de uma reação ou Calor da reação é o calor retirado dos arredores (vizinhança) na transformação dos reagentes a temperatura T e pressão P para produtos a mesma pressão e temperatura P e T* [21]. Assim, na reação endotérmica o calor de reação é positivo, sendo negativo em uma reação exotérmica. Como exemplo, considere a reação [21]

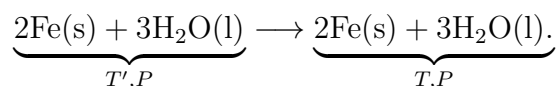


Em que (s) representa sólido, (g) gasoso e (l) líquido. Suponhamos que a reação acima ocorra em 2 etapas. Na Etapa 1 temos uma transformação adiabática da

seguinte forma:



onde devemos ter $Q_{1,P} = 0$ em que $Q_{1,P}$ é o calor vinculado a reação. Como a pressão também é constante teremos $\Delta H_1 = Q_{1,P}$, e portanto $\Delta H_1 = 0$ em que ΔH_1 é a entalpia. Na Etapa 2 colocamos a reação próximo a um reservatório de temperatura T , fazendo com que agora os produtos retornem a temperatura inicial:



Para essa transformação teremos $\Delta H_2 = Q_{2,P}$, e portanto para a reação total vale

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ \Delta H_T &= 0 + Q_{2,P} \\ \Delta H_T &= Q_{2,P} \end{aligned} \quad (2.6)$$

e $Q_{2,P}$ será portanto o calor de reação total. O exemplo acima, a reação é acompanhada de um aumento de entalpia, e que esse aumento corresponde ao calor retirado das redondezas.

As condições observadas no exemplo acima são reproduzíveis em laboratório, em que consegue-se controlar a temperatura e a pressão para várias reações químicas. Conhecidos os valores de pressão e temperatura podemos especificar a entalpia molar de uma espécie química, e a Lei de Hess ¹ nos assegura que:

$$\Delta H = H_{\text{Final}} - H_{\text{Inicial}}. \quad (2.7)$$

¹Lei de Hess: é uma lei experimental que estabelece que a variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final da reação. Enunciado: A quantidade de calor libertada ou absorvida numa reação química, executada a pressão ou volume constantes, é a mesma qualquer que seja o caminho real ou hipotético, seguido pela reação [22].

Para o exemplo utilizado, implica em

$$H_{\text{Final}} = 2\bar{H}(\text{Fe, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{O, l}) \quad \text{e} \quad H_{\text{Inicial}} = \bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2, \text{g})$$

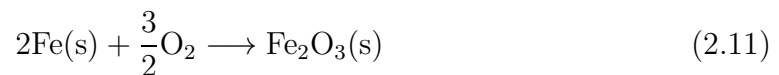
Logo

$$\Delta H = [2\bar{H}(\text{Fe, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{O, l})] - [\bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2, \text{g})] \quad (2.8)$$

em que \bar{H} é a entalpia molar da substância. Nosso objetivo agora será calcular as entalpias molares dos elementos, para que dessa forma possamos estudar as reações em questão. Sabendo que a entalpia dos compostos é igual a soma da entalpia dos elementos que formam os compostos somados à entalpia de formação dos compostos [21], ou seja

$$\bar{H}(\text{compostos}) = \sum_i H_i(\text{elementos}) + \Delta H_f(\text{compostos.}) \quad (2.9)$$

Para calcularmos a variação total da entalpia na Eq. (2.8) é necessário portanto conhecer a entalpia de formação das moléculas H_2O , Fe_2O_3 e H_2 . Da experiência temos as seguintes reações.



e podemos portanto definir as entalpias de formação ² ΔH_f para H_2O e Fe_2O_3 como

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = \bar{H}(\text{H}_2\text{O, l}) - \bar{H}(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}\bar{H}(\text{O}_2, \text{g}) \quad (2.12)$$

²É de formação pois eles formam as moléculas haja visto as equações eq. 2.10 e 2.11, já em 2.8 temos o calor da reação (ou entalpia de reação) pois o resultado final é uma reação.

e

$$\Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = \overline{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2\overline{H}(\text{Fe}, \text{s}) - \frac{3}{2}\overline{H}(\text{O}_2, \text{g}) \quad (2.13)$$

Assim, usando 2.8, 2.12 e 2.13 podemos encontrar a entalpia da reação ΔH da Eq. (2.8) como

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2\overline{H}(\text{Fe}, \text{s}) + 3[\overline{H}(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2}\overline{H}(\text{O}_2, \text{g}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] - \\ &\quad [2\overline{H}(\text{Fe}, \text{s}) + \frac{3}{2}\overline{H}(\text{O}_2, \text{g}) + \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})] - 3\overline{H}(\text{H}_2, \text{g}) \\ \Delta H &= \cancel{2\overline{H}(\text{Fe}, \text{s})} + \cancel{3\overline{H}(\text{H}_2, \text{g})} + \cancel{3\frac{1}{2}\overline{H}(\text{O}_2, \text{g})} + 3\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \\ &\quad [\cancel{2\overline{H}(\text{Fe}, \text{s})} + \cancel{\frac{3}{2}\overline{H}(\text{O}_2, \text{g})} + \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s})] - \cancel{3\overline{H}(\text{H}_2, \text{g})} \\ \Delta H &= 3\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

O que ilustra que a mudança de entalpia é independente da entalpia dos elementos e de seus estados de agregação estável. [21] Para o caso específico de uma reação a volume constante em fase gasosa temos, da 1ª Lei da Termodinâmica, que $Q_V = \Delta U$, em que ΔU é a energia interna. Logo, para a entalpia podemos escrever

$$\begin{aligned} \Delta H &\equiv \Delta Q = \Delta U + (P - P')V \\ \Delta H &= \Delta U + \left(\frac{n_{\text{Reag}}RT}{V} - \frac{n_{\text{Prod}}RT}{V} \right) \\ \Delta H &= \Delta U + (n_{\text{Reag}} - n_{\text{Prod}})\frac{RT}{V}V = \Delta U + (n_{\text{Reag}} - n_{\text{Prod}})RT \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT \end{aligned} \quad (2.15)$$

em que n_{Reag} e n_{Prod} são os números de mols dos reagentes e produtos, respectivamente, e assumimos tratar-se de gases ideais. Como vimos anteriormente, reações químicas estão intimamente ligadas a energia cinética das moléculas, que macroscopicamente, está ligado à temperatura da sua amostra. É importante, portanto, encontrar a dependência com a temperatura nas várias variáveis ligadas à descrição

da reação, como especificamente o próprio calor de reação. Derivando então com respeito à temperatura a equação para a lei de Hess dada em (2.7) teremos

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \frac{dH^0(\text{produtos})}{dT} - \frac{dH^0(\text{reagentes})}{dT} \quad (2.16)$$

Por definição

$$\frac{dH^0}{dT} = C_p^0 \quad (\text{capacidade térmica})$$

Logo

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta H^0}{dT} &= C_p^0(\text{produtos}) - C_p^0(\text{reagentes}) = \Delta C_p^0 \\ d\Delta H^0 &= \Delta C_p^0 dT \end{aligned}$$

Integrando teremos

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T d\Delta H^0 &= \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT \\ \Delta H_T^0 - \Delta H_{T_0}^0 &= \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT \end{aligned}$$

onde usamos que $H^0 \equiv H(1\text{atm}, T) = H^0(T)$ e por isso a derivação total e não parcial. Se o intervalo de integração fechado da temperatura for pequeno podemos supor ΔC_p^0 de todas as substâncias são constantes, caso contrário devemos ter C_p^0 como função de T da seguinte forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (2.17)$$

em que a , b , c e d são constantes específicas de cada material. Podemos agora quantificar as quebras e formação das ligações químicas para uma temperatura T qualquer. Do ponto de vista macroscópico a entalpia de ligação é a energia por mol

necessária para se formar ou quebrar uma ligação química, como por exemplo para o O_2



em cujo caso a entalpia de formação é $\Delta H_{298}^0 = 498,34 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [21]. Devido ao exaustivo estudo sobre o assunto, atualmente tem-se uma vasta coleção de dados com esses valores, obtidos experimentalmente. Para gases ideais temos que:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

em que ΔU é a chamada energia de ligação.

2.2.3 Equilíbrio químico

Dizemos que uma reação química está em equilíbrio quando: as concentrações dos reagentes e dos produtos deixam de variar com o tempo [23]. O conceito de equilíbrio químico está intimamente ligada ao conceito de reversibilidade ou irreversibilidade de uma reação. Seja as reações:



Consideramos uma reação como sendo irreversível quando esta apresenta a forma da equação (2.18), ou seja, temos reagentes se transformando em produtos e uma reação reversível quando temos a situação da equação (2.19), reagentes sendo transformados em produtos e produtos sendo transformados em reagentes. Podemos estudar toda dinâmica, transformação de reagentes em produtos e vice-versa, do ponto de vista

energético, mas para isso é necessário o uso dos potenciais termodinâmicos relevantes.

Potenciais químicos e condições de equilíbrio

A fim de obtermos maior rigor formal faremos uma brevíssima introdução sobre potenciais termodinâmicos, aplicados sempre ao tópico central que são reações químicas. Nesse contexto uma reação química é um sistema aberto (não isolado), e para se estudar sistemas desse tipo é interessante ter equações de estado em função de grandezas intensivas [24]. A primeira delas é a Entalpia, grandeza já amplamente discutida neste trabalho. Outras grandezas extremamente úteis, além da entalpia e da energia interna, para o entendimento de certos fenômenos em termodinâmica e química são a energia livre de Helmholtz e a energia livre de Gibbs [25]. Nesta última dedicaremos especial atenção, já que em reações químicas estamos interessados em estudar processos que acontecem a pressão e temperatura constantes. Estamos empenhados nesse momento em obter o trabalho máximo quando um sistema realiza um processo entre 2 estados de equilíbrio. Para o caso em que o único fluxo de calor seja advindo de um reservatório de temperatura T em contato com os estados finais e iniciais, da 1ª Lei da Termodinâmica teremos

$$W = U_1 - U_2 + Q \quad (2.20)$$

em que W é o trabalho total do sistema e para a entropia

$$S_2 - S_1 + \Delta S_R \geq 0 \quad (2.21)$$

Em que ΔS_R é a entalpia do processo reversível. Assumindo que a troca de calor ocorre de forma reversível temos

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T} \quad (2.22)$$

Substituindo (2.22) em (2.21) temos:

$$T(S_2 - S_1) \geq Q \quad (2.23)$$

Substituindo (2.23) em (2.20)

$$W \leq U_1 - TS_1 - U_2 - TS_2 \quad (2.24)$$

Definindo a energia livre de Helmholtz

$$F \equiv U - TS \quad (2.25)$$

temos

$$\begin{aligned} W &\leq F_1 - F_2 \\ W_{PVT} + W_{\text{outro}} &\leq F_1 - F_2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

em que W é o trabalho total realizado do processo, W_{PVT} é o trabalho configuracional e W_{outro} refere-se a trabalho de outra natureza, como por exemplo trabalho dissipativo. Da definição de trabalho dado por (2.26), temos:

$$P\Delta V + W_{\text{outro}} \leq (F_1 - F_2) \quad (2.27)$$

Temos em resumo que se ΔF for negativo temos uma transformação espontânea, caso $\Delta F = 0$ temos o equilíbrio e se ΔF for positivo temos uma transformação não espontânea. Logo será por intermédio do valor de ΔF que podemos inferir o sentido das setas das transformações químicas que ocorrem a temperatura constante. Considere agora um processo a uma pressão externa constante P . Assim podemos

reescever (2.27) como:

$$\begin{aligned}W_{\text{outro}} &\leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2) \\ &\leq U_1 - TS_1 - U_2 + TS_2 + P(V_1 - V_2) \\ &\leq U_1 - U_2 - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2)\end{aligned}\tag{2.28}$$

Definindo a função de Gibbs como

$$G \equiv U + PV - TS\tag{2.29}$$

teremos, para dois estados à mesma temperatura T e pressão P

$$W_{\text{outro}} \leq G_1 - G_2\tag{2.30}$$

Em síntese, temos que se ΔG for negativo temos uma transformação espontânea, caso $\Delta G = 0$ temos o equilíbrio e se ΔG for positivo temos uma transformação não espontânea. Portanto é por meio do valor de ΔG que podemos inferir o sentido das setas das transformações químicas que ocorrem a T e P constantes. Para o caso de um sistema isolado devemos ter, pela segunda lei da termodinâmica, que

$$dS \geq 0\tag{2.31}$$

e como consequência temos que no equilíbrio

$$dS = 0$$

Em síntese se a reação é espontânea então $dS > 0$ e no equilíbrio temos $dS = 0$ e das discussões de entropia [25] observamos que ela só aumenta por isso só temos estas configurações para descrever sistemas isolados.

A energia livre de Gibbs e o equilíbrio

Primeiramente definimos o potencial químico. Esta grandeza pode ser definida como a energia vinculada ao número de partículas de um sistema, *i. e.*, como a variação da energia interna que ocorre em um sistema isolado e a volume constante quando a ele é acrescido uma partícula

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.32)$$

que, com a definição de G equação (2.29), pode também ser escrito como

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (2.33)$$

em que n é o número de mols e de onde obtemos

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (2.34)$$

Podemos agora descrever uma mistura em função de G e μ na qual P e T permaneçam constantes. Para o caso geral de múltiplas espécies teremos

$$G = \sum_i^N \mu_i n_i \quad (2.35)$$

em que n_i é o número de mols da espécie i da mistura. Se o sistema tem apenas uma espécie observe que

$$G = n\mu \Rightarrow \mu = \frac{G}{n} \quad (2.36)$$

Dessa forma μ pode ser entendido como a energia de Gibbs molar. Sabemos também que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \Rightarrow dG = VdP$$

Integrando a expressão acima e sabendo que $P^0 = 1 \text{ atm}$ teremos

$$\int_{P^0}^P dG = \int_{P^0}^P V dP \Rightarrow G(P, T) - G(P^0, T) = \int_{P^0}^P V dP$$

Definindo $G(P^0, T) \equiv G^0(T)$ como energia de Gibbs padrão teremos

$$G(P, T) = G^0(T) + \int_{P^0}^P V dP$$

Para líquidos e sólidos o volume é praticamente independente da pressão e por isso nessa integração ele é constante. Logo

$$G(P, T) \equiv G = G^0(T) + V(P - P^0) \quad (2.37)$$

Para gases, essa simplificação é adequada, devemos escrever

$$G(P, T) = G^0(T) + \int_{P^0}^P V dP \quad (2.38)$$

Especificamente para um gás ideal

$$\begin{aligned} G(P, T) &= G^0(T) + \int_{P^0}^P \frac{nRT}{P} dP \\ &= G^0(T) + nRT(\ln P - \ln P^0) \\ &= G^0(T) + nRT \ln P \end{aligned} \quad (2.39)$$

em que considerou-se $P^0 = 1 \text{ atm}$ novamente. Dividindo a Eq. (2.39) por n e usando a Eq. (2.36) podemos escrever

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P \quad (2.40)$$

em que $\mu^0(T) = G^0(T)/n$. A equação acima é portanto a definição de potencial químico para gases ideais. Esse resultado mostra que, numa situação onde as pressões num gás são diferentes, matéria tenderá a fluir para região de menor pressão, uma vez que a matéria tende a fluir de uma região de μ maior para uma região de μ menor. Note que este fluxo ocorrerá até haver equilíbrio da pressão.

Até o presente momento fizemos toda descrição energética do sistema usando, em especial, a energia de Gibbs. Porém é também interessante ligarmos entropia e a energia de Gibbs. Seja então uma mistura de 3 gases a T e P constantes, em que podemos definir

$$G_{\text{inicial}} = \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i^0 \quad \text{e} \quad G_{\text{final}} = \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i$$

portanto

$$\Delta G_{\text{mistura}} = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} = \sum_{i=1}^3 n_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (2.41)$$

Da Eq. (2.40) vem que $\mu_i - \mu_i^0(T, P) = RT \ln x_i$, logo

$$\Delta G_{\text{mistura}} = \sum_{i=1}^3 n_i RT \ln x_i = RT \sum_{i=1}^3 n_i \ln x_i$$

no qual supomos que os gases evoluíram lentamente de um estado para outro. Fazendo agora $n_i = x_i n$ temos, em que n é o número total de mols da mistura e x_i é a fração molar do gás i , temos

$$\Delta G_{\text{mistura}} = nRT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i \quad (2.42)$$

Da relação entre os potenciais termodinâmicos sabemos que

$$-\frac{\partial G}{\partial T} = S \Rightarrow \frac{\partial \Delta G_{\text{mistura}}}{\partial T} = -\Delta S_{\text{mistura}} \quad (2.43)$$

Diferenciando (2.42) em ambos lados com relação a T temos:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mistura}}}{\partial T}\right)_{P, n_i} = nR \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i$$

E de (2.43) teremos:

$$\Delta S_{\text{mistura}} = -nR \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i \quad (2.44)$$

Sendo o calor da mistura dado por

$$\Delta H_{\text{mistura}} = \Delta G_{\text{mistura}} + T \Delta S_{\text{mistura}} \quad (2.45)$$

substituímos (2.42) e (2.44) em (2.45) e obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mistura}} &= nRT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i - nRT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i \\ \Delta H_{\text{mistura}} &= 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

o que demonstra que não existe efeito de calor associado à formação de uma mistura de gases ideais. Assim, substituindo a Eq. (2.46) na Eq. (2.45) temos

$$\Delta G_{\text{mistura}} = -T \Delta S_{\text{mistura}} \quad (2.47)$$

que pode ser usada para saber se os gases se misturariam espontaneamente numa determinada temperatura. Pensemos agora no volume da mistura

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} \Rightarrow \Delta V_{\text{mistura}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mistura}}}{\partial P}\right)_{T, n_i}$$

Como $\Delta G_{\text{mistura}}$ não depende de P temos

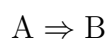
$$\Delta V_{\text{mistura}} = 0$$

que mostra que a mistura de gases ideais acontece sem que haja mudança de volume.

Para uma reação química podemos escrever

$$0 = \sum_i^N \nu_i A_i \quad (2.48)$$

em que A_i são as espécies químicas e ν_i são os coeficientes estequiométricos: se $\nu_i > 0$ temos produtos caso $\nu_i < 0$ temos reagentes. Seja então a reação:



Apesar da simplicidade essa reação tem um apelo didático interessante. Com ela podemos entender algumas definições que podem ser facilmente generalizadas. [21] Seja $d\xi$ o número de mols infinitesimal de A que se transforme em B. Temos para A e B

$$dn_A = -d\xi \quad \text{e} \quad dn_B = d\xi$$

A grandeza ξ é denominado o grau de avanço da reação. Como a reação química acima consiste em basicamente transformar os elementos de A em B e vice-versa, o grau de avanço mede o quanto um está se transformando no outro. Por exemplo imagine que temos 4,0 mol de A presentes numa reação do tipo descrita acima e a reação avança até $\Delta\xi = 3,0$ mol, o número de mol restante de A nesse caso será 1,0 mol. A energia de Gibbs de reação $\Delta_r G$ pode ser definida como o coeficiente angular no gráfico da energia de Gibbs versus ξ , *i. e.*,

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad (2.49)$$

que está ilustrado na figura 2.2. Seja então uma reação que avance $d\xi$. A variação

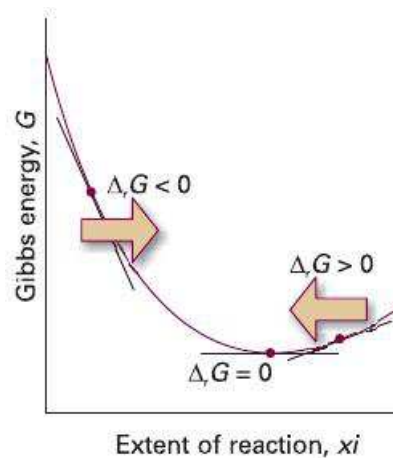


Figura 2.2: Gráfico da energia de Gibbs versus ξ , retirada de livro [26].

correspondente em G será

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

restringindo ao caso de P e T constantes

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Para o nosso exemplo:

$$dG = -\mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Substituindo dn por $d\xi$.

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Que derivando em função de ξ temos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \mu_B - \mu_A \quad \text{Ou} \quad \Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (2.50)$$

A equação (2.50) nos diz que podemos também usar G para descrever aspectos da dinâmica molecular, pois quando os potenciais químicos se alteram a variação de G por ξ também irá mudar. Em síntese temos que:

- Se $\Delta_r G < 0 \Rightarrow \mu_A > \mu_B$ a reação direta é espontânea.
- Se $\Delta_r G > 0 \Rightarrow \mu_B > \mu_A$ a reação inversa é espontânea.
- Se $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_A = \mu_B$ a reação está em equilíbrio.

Que é basicamente o que já sabemos para substância puras, mas agora temos que essas relações valem para misturas, ou seja, reações quaisquer. Como já mencionamos, podemos relacionar espontaneidade com conceito de trabalho, como mostra especificamente para a energia livre de Gibbs a Eq. (2.30). Assim, se $\Delta_r G < 0$ temos uma reação exergônica (que produz trabalho), caso $\Delta_r G > 0$ temos uma reação endergônica que consome trabalho uma reação desse tipo ocorre à custa de trabalho feito sobre ela e, caso $\Delta_r G = 0$, não há trabalho externo envolvido.

O equilíbrio químico de uma mistura de gases ideais

Será nessa subseção que aparecerá pela primeira vez a constante de equilíbrio, relevante para o restante da nossa discussão, pois ela está relacionada com a constante de reação, um dos objetivos de estudo da dinâmica molecular. Seja então a reação à pressão e temperatura constantes



onde A,B,C e D são espécies químicas e α, β, γ e δ são os respectivos coeficientes estequiométricos. Usando a aproximação do gás ideal para todos os componentes

nesta mistura, vale que o potencial químico de cada um será dado pela Eq. (2.40).

A variação da energia livre de Gibbs pode então ser obtida (a partir de (2.50) como

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_f - G_i \\ &= \alpha\mu_C + \beta\mu_D - \gamma\mu_A - \delta\mu_B \\ &= \gamma\mu_C^0 + \gamma RT \ln P_C + \delta\mu_D^0 + \delta RT \ln P_D - \alpha\mu_A^0 - \alpha RT \ln P_A - \beta\mu_B^0 - \beta RT \ln P_B \\ &\quad \gamma\mu_C^0 + \delta\mu_D^0 - (\alpha\mu_A^0 + \beta\mu_B^0) + RT[\gamma \ln P_C + \delta \ln P_D - (\alpha \ln P_A + \beta \ln P_B)]\end{aligned}$$

em que usamos a Eq. (2.35). Definindo

$$\Delta G^0 = \gamma\mu_C^0 + \delta\mu_D^0 - (\alpha\mu_A^0 + \beta\mu_B^0)$$

obtemos,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \quad (2.52)$$

Definindo o quociente apropriado de pressões como

$$Q_P = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \quad (2.53)$$

e obtemos finalmente

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_P \quad (2.54)$$

Na condição de equilíbrio devemos ter $\Delta G = 0$. Logo a (2.52) nos dá

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_C^\gamma)_e (P_D^\delta)_e}{(P_A^\alpha)_e (P_B^\beta)_e} = 0$$

Em que o subíndice "e" significa equilíbrio parcial de pressões. Definindo o quociente parcial de pressões como

$$K_p = \frac{(P_C^\gamma)_e (P_D^\delta)_e}{(P_A^\alpha)_e (P_B^\beta)_e} \quad (2.55)$$

temos

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.56)$$

É possível obtermos uma interpretação fenomenológica de K_p . Reescrevendo a equação a partir das concentrações dos elementos, temos

$$K_c = \frac{[C^\gamma][D^\delta]}{[A^\alpha][B^\beta]} \quad (2.57)$$

em que podemos observar que se $K_c \gg 1$ a reação estará favorecendo a formação dos produtos, enquanto que se $K_c \ll 1$ haverá preferência pela reação inversa, em que há uma formação dos produtos a partir dos reagentes. Novamente vamos explorar a relação das reações químicas com a temperatura, expressando a constante de equilíbrio em função desta grandeza. Sabemos de (2.56) que:

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta G^0}{RT} \\ &= -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^0 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Derivando a equação acima com relação a T temos,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\sum_{i=1}^N n_i \frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^N n_i \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \quad (2.59)$$

Sabemos também ser válida a equação de Gibbs-Helmholtz³

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (2.60)$$

³A equação de Gibbs-Helmholtz é deduzida a partir da equação diferencial de Gibbs, pode-se escrever a seguinte expressão $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} = -S$ e usando a definição de Energia livre de Gibbs dado em (2.29) e algum algebrismo encontra-se a equação referida, veja [21].

que, para valores molares, pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{\overline{H}_i^0}{T^2} \quad (2.61)$$

que pode ser substituído na Eq. (2.59)

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K_p}{dT} &= -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^N n_i \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \\ \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{1}{R} \sum_{i=1}^N n_i \frac{\overline{H}_i^0}{T^2} \\ \frac{d \ln K_p}{dT} &= \frac{\overline{H}^0}{RT^2} \end{aligned} \quad (2.62)$$

que também é conhecida por Equação de Gibbs-Helmholtz. Essa equação mostra que se a reação é exotérmica ($\Delta H^0 < 0$) a constante de equilíbrio K_p decresce com aumento de T ; se a reação é endotérmica ($\Delta H^0 > 0$) então K_p cresce com aumento de T . No apêndice C discutimos a integração da Equação de Gibbs-Helmoltz, com o objetivo de explicitar sua dependência da temperatura.

2.2.4 Princípio de Lechatelier

Faremos aqui uma discussão da situação de equilíbrio. Para isso vamos entender melhor o Princípio de Lechatelier. Além de entendê-lo, já somos capazes de discutí-lo em aspectos matemáticos. Basicamente o que faremos é expressar como a mudança de pressão altera o equilíbrio de uma reação. Este princípio pode ser enunciado da seguinte forma, segundo Le Chatelier [27]: *Todo sistema em equilíbrio químico estável submetido à influência de uma causa externa que tenda a fazer variar, seja a sua temperatura, seja seu estado de condensação (pressão, concentração, número de moléculas numa unidade de volume), em sua totalidade ou somente em algumas de suas partes, experimenta apenas modificações internas, as quais, se ocorressem isoladamente, acarreteriam modificação de temperatura ou de estado de condensação de*

senal contrário àquela resultante da ação exterior. Em linhas gerais, determinaremos os sinais das seguintes derivadas,

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \xi_e}{\partial P}\right)_T$$

Dessa forma temos que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G \quad (2.63)$$

Suponha que $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) \equiv f(P, T, \xi)$ seja função apenas de T , P e ξ em que ξ já foi definido como grau de avanço e estamos desconsiderando o número de partículas (n). Assim o diferencial de $\frac{\partial G}{\partial \xi}$ se torna,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = d(\Delta G) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) dT + \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) dP + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) d\xi \quad (2.64)$$

Em que temos o número de partícula constante. Definindo

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \equiv G''$$

E portanto,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\Delta G dT + \frac{\partial}{\partial P}\Delta G dP + G'' d\xi$$

Da equação fundamental, em que assumimos n constante.

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP$$

E por consequência,

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad \text{e} \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial P} = \Delta V$$

E assim podemos escrever:

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = -\Delta S dT + \Delta V dP + G'' d\xi$$

Quando,

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = 0$$

Ou seja, no equilíbrio temos que:

$$0 = -\frac{\Delta H}{T}(dT)_{\text{eq}} + \Delta V(dP)_{\text{eq}} + G''_e(d\xi_e) \quad (2.65)$$

No equilíbrio G é um mínimo e portanto G''_e deve ser positivo. Considerando P constante na equação (2.65), obtemos.

$$G''_e \left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{G''_e T} \quad (2.66)$$

A temperatura constante em (2.65) teremos:

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{G''_e} \quad (2.67)$$

Assim o Princípio de Lechatelier de maneira quantitativa é dada pelas equações (2.66) e (2.67). Perceba que desde que G''_e seja positivo, o sinal $\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p$ depende do sinal de ΔH . Se $\Delta H > 0$ (Reação endotérmica) implica em $\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p > 0$ e o aumento de T faz com que o equilíbrio avance. Se $\Delta H < 0$ (Reação exotérmica) temos $\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p < 0$ e o aumento de T faz com que o equilíbrio regresse. O avanço e regresso referido é a tendência de formação de ora produtos, o que seria o avanço, se aumentarmos ou diminuirmos o volume de um dos lados da reação, ora a tendência de regresso, não formação de produtos, se aumentarmos ou diminuirmos a temperatura.

O Princípio de Lechatelier também é sensível a concentração dos componentes da

reação. Em suma, se acrescentarmos reagentes, a reação se desloca no sentido dos produtos (para a direita). Se acrescentarmos produtos, a reação se desloca no sentido dos reagentes (para a esquerda). Caso retirássemos reagentes a reação se deslocaria no sentido inverso (para a esquerda). Caso retirássemos produtos o deslocamento ocorreria no sentido da reação direta (para a direita).

Reações químicas e entropia do universo

Neste momento vamos ligar reações químicas e entropia. Pois a entropia tem grande importância neste contexto, pois no modelo de colisões a grandeza entropia aparece na justificativa qualitativa do fator estérico, por que ela influi na questão da orientação dos choques das partículas. Sendo assim, temos que se a temperatura é constante,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

E se a pressão também é constante podemos escrever:

$$Q_P = \Delta H$$

Supondo que o calor flui para a vizinhança, temos:

$$Q_s = -Q_P = -\Delta H \quad (2.68)$$

Em que Q_s é o calor a entropia constante e Q_P é o calor a pressão constante. Supondo também que Q_s seja reversível temos,

$$\Delta S_s = \frac{Q_s}{T} = \frac{\Delta H}{T}; \quad \Delta H = -T\Delta S_s \quad (2.69)$$

Assim

$$\Delta G = -T(\Delta S_s + \Delta S) \quad (2.70)$$

Como a soma das variações da entropia no sistema e nas vizinhanças imediatas é a variação da entropia do universo [21], Temos,

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{universo}} \quad (2.71)$$

Perceba que a entropia do universo sempre aumenta para transformações espontâneas como já esperávamos.

2.3 Cinética química: Fundamentos, Aspectos fenomenológicos e Introdução aos seus aspectos teóricos

Nesse tópico iremos estudar mais de perto a cinética química da reação, conseguindo até mesmo formular o avanço dela, dando uma ideia quantitativa do fenômeno. Numa reação qualquer temos reagentes se transformando em produtos



A pergunta que norteia o estudo de dinâmica molecular, em especial a cinética química, é saber como isso ocorre. Sabemos que existe uma grandeza que está fortemente relacionada com esse processo, $k(T)$, que, a princípio, depende da temperatura, mas que implicitamente também depende do tempo. A dependência temporal é implícita uma vez que outras grandezas relevantes para o processo devem depender do tempo, como por exemplo pH e condutividade térmica. O tempo também se torna relevante quando sabemos que a taxa de reagentes e produtos mudam conforme ele passa. Por isso, entender essa relação (tempo e constante de reação) é relevante para o entendimento global da dinâmica. Considere a reação química:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (2.73)$$

Teremos que o número de mols da substância i é dado por:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2.74)$$

de onde sai que

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (2.75)$$

em que ξ é o avanço da reação. Definimos a taxa de avanço da reação no tempo como:

$$\frac{d\xi}{dt} \quad (2.76)$$

e assim,

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.77)$$

Aplicamos como exemplo a equação acima na reação [21]



Usando (2.77) temos

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{dn_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} \quad (2.79)$$

Perceba que a taxa de avanço da reação depende dos números estequiométricos. Portanto só podemos encontrar $d\xi/dt$ se a reação estiver balanceada, e, como uma reação pode ser balanceada de diferentes maneiras, não existe forma única para $d\xi/dt$. Pensemos agora em escrever essa taxa em função de uma grandeza física qualquer que seja facilmente mensurável e que dependa dos números de mols das substâncias. Seja $Z = Z(n_1, n_2, \dots, n_n)$. Então,

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dt} + \dots + \frac{\partial Z}{\partial n_n} \frac{dn_n}{dt} \quad (2.80)$$

De (2.76)

$$\frac{dZ}{dt} = \left(\nu_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + \dots + \nu_n \frac{\partial Z}{\partial n_n} \right) \frac{d\xi}{dt} \quad (2.81)$$

O que implica em

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dZ/dt}{\left(\nu_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + \dots + \nu_n \frac{\partial Z}{\partial n_n} \right)} \quad (2.82)$$

Se $n_i = c'_i V$ obtemos $d\xi/dt$ por unidade de volume

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dZ/dt}{\left(\nu_1 \frac{\partial Z}{\partial c'_1} + \dots + \nu_n \frac{\partial Z}{\partial c'_n} \right)} \quad (2.83)$$

Em que c'_i é a concentração do elemento i .

2.3.1 Leis de Velocidade

Sabemos que $d\xi/dt$ depende de T, p, c_i e c_x , sendo que c_i e c_x são respectivamente as concentrações dos inibidores e dos catalizadores que podem surgir no processo. Se a reação é homogênea $d\xi/dt$ depende do volume V , senão ela depende da área da superfície de ação. De maneira geral.

$$\frac{d\xi}{dt} = V f(T, p, c_i, c_x) + A F(T, p, c_i, c_x) \quad (2.84)$$

Em que f e F são determinadas experimentalmente. A equação acima é chamada de Lei de Reação ou Lei de velocidade. As reações podem ser cinéticas homogêneas ou cinéticas heterogêneas. Para reações homogêneas

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= V f(T, p, c_i, c_x) \\ \frac{d(\xi/V)}{dt} &= f(T, p, c_i, c_x) \end{aligned} \quad (2.85)$$

A partir de dados experimentais é possível escrever a Lei de Velocidades, para alguns casos, da seguinte forma:

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots \quad (2.86)$$

Sendo k a constante de reação, c_A , c_B e c_C as concentrações e α , β e γ constantes. A ordem global da reação, determinável também experimentalmente, é dada por:

$$\text{ordem} = \alpha + \beta + \gamma$$

Uma discussão de reações de ordem 2 podem ser encontradas no Apêndice D. Um exemplo de reação de primeira ordem é a reação de decomposição simples



Neste caso a Lei de Velocidades se torna

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc \quad (2.87)$$

onde c é a concentração de A. Assim

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2.88)$$

2.3.2 A dependência da temperatura da constante de reação

A dependência da temperatura pode ser dada pela fórmula empírica de Arrhenius

$$k = A e^{-E_{at}/RT} \quad (2.89)$$

Em que A é o fator de frequência das colisões, E_{at} a energia de ativação e R a constante dos gases ideais. Em logaritmo na base 10 temos:

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_{at}}{2,303RT} \quad (2.90)$$

Aproximando a taxa de avanço como proporcional ao número de colisões por segundo Z e considerando que apenas as energias maiores que E_{at} levarão a produtos, teremos

$$N_A \frac{d\xi/V}{dt} = Z e^{-E_{at}/RT} \quad (2.91)$$

em que N_A é o número de Avogrado.

2.3.3 Mecanismos de Reação

Em geral conseguimos mais facilmente informação do começo e do fim de uma reação. A parte da reação que ocorre entre os produtos e os reagentes recebe o nome de mecanismo [20], que por sua vez tem forte relação com a constante de reação $k(T)$ ⁴. O conceito de Mecanismo numa reação é mais facilmente entendido se definirmos uma reação elementar, que são aquelas reações que só tem uma ação, agem de uma só vez e portanto tem apenas um estágio. Seja então uma reação unimolecular. Temos



de onde podemos escrever

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k c_A \quad (2.93)$$

Para uma reação bimolecular elementar, com dois reagentes iguais



Temos

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k c_A^2 \quad (2.95)$$

⁴A unidade de $k(T)$ muda conforme a ordem da reação. Para reações de 1^a ordem temos que a unidade usual é o s^{-1} e para reações de 2^a ordem temos que é dada por $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ que são as reações de interesse

Para uma reação termolecular



em que a Lei de Velocidade pode ser escrita como

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k_{CA}c_Bc_C \quad (2.97)$$

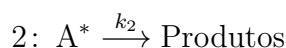
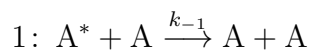
As 3 equações acima ilustram que para as reações elementares a ordem de uma reação é dada pelos coeficientes estequiométricos. Uma reação química é uma sucessão de reações elementares, cada uma com sua constante de reação específica, em que estas reações podem e em geral ocorrem com tempos distintos, ou seja, uma pode demorar mais que a outra. As constantes vinculadas as reações mais rápidas são taxas determinantes e são elas que vão dominar a reação.

Mecanismo de Lindemann - Decomposição Unimolecular

Seja uma reação de 1^a ordem como representada na equação (2.92). Temos



Em que A é uma molécula num estado fundamental e A* uma molécula ativada que tem excesso de energia (graus de liberdade de vibração). Existem dois destinos possíveis para a reação acima



A Lei de Velocidade da 2ª opção é dado por:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{A^*} \quad (2.99)$$

Em que o sinal negativo indica que enquanto o elemento A desaparece A* surge, pois estamos assumindo que A apenas desaparece com o decorrer da reação equação (2.98). A fim de escrever a concentração de A* em função do que se conhece da reação, usaremos a seguinte aproximação: após a reação inicial, as concentrações não mudam muito até a estabilidade. O que significa dizer:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 \quad \text{estado estável} \quad (2.100)$$

Sendo assim a taxa final para o desaparecimento da espécie A* deve ser

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_A c_{A^*} - k_2 c_{A^*} \quad (2.101)$$

e portanto

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2} \quad (2.102)$$

Substituindo essa equação na Eq. (2.99) temos

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2} \quad (2.103)$$

Para a Eq. (2.103) existem 2 limites relevantes. No primeiro $k_{-1} c_A \ll k_2$ e portanto $k_{-1} c_A + k_2 \approx k_2$, logo

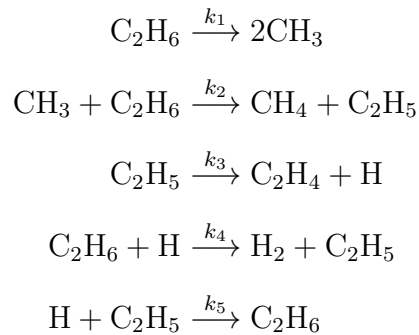
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^2 \quad (2.104)$$

Já no segundo teríamos $k_{-1} c_A \gg k_2$ e portanto $k_{-1} c_A + k_2 \approx k_{-1} c_A$, logo

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) c_A \quad (2.105)$$

A dependência da constante de reação para uma reação complexa

Seja agora o seguinte mecanismo de reação [21]



que envolve tanto a eliminação quanto criação de C_2H_6 . Pode-se mostrar [21] que é possível escrever a taxa líquida de variação da concentração de C_2H_6 em função das constantes de reação das reações elementares. O resultado é

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (2.106)$$

em que $[\text{C}_2\text{H}_6]$ é a concentração de C_2H_6 . Sabemos de outrora que a constante de reação tem dependência exponencial da temperatura da Fórmula de Arrhenius. Como da Eq. (2.106) temos

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.107)$$

usando a fórmula de Arrhenius para cada uma das reações elementares obtemos então

$$k = \left(\frac{A_1 A_3 A_4}{A_5} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}(E_1^* + E_3^* + E_4^* - E_5^*)/RT} \quad (2.108)$$

que será a expressão de Arrhenius para a reação complexa em questão. Onde os A_i 's são os fatores pré-exponenciais.

Capítulo 3

Aspectos Microscópicos

3.1 Introdução

O objetivo desta segunda parte é introduzir a discussão dos aspectos microscópicos do problema, obtendo a constante de reação por metodologias que permitam considerar explicitamente aspectos inerentes ao mundo microscópico, como mecânica quântica e a física estatística. Começamos por colocar dois modelos mais simples, seguidos de outros que podem ser entendidos como seus refinamentos. O primeiro é o modelo de colisões, que é subsequentemente refinado no método das Trajetórias Quaseclássicas (do inglês QCT). O segundo fica na seção de Energia de Gibbs e entropia em que fizemos uma introdução a Teoria do Estado de Transição, posteriormente discutida na dissertação. No capítulo 2 estudamos aspectos macroscópicos da cinética química, e agora iremos mais a fundo nos aspectos teóricos ao explorar teoria das colisões. O objetivo teórico final da cinética química é calcular k , usando as propriedades da própria reação química, tais como as massas dos reagentes e produtos, diâmetros das moléculas, frequências de vibração e etc.

3.2 A Equação de Arrhenius e a Constante de Equilíbrio

Podemos dizer que uma reação ocorre quando os reagentes se chocam e convertem suas energias cinéticas em energia potencial com um valor maior ou igual à energia de ativação, de forma que se consiga quebrar e formar novas ligações. [20] Seja então uma reação em equilíbrio, para a qual é válida a equação de Gibbs-Helmholtz (Eq. (2.62)). Integrando essa equação no intervalo $T' \subset [T, \infty]$ teremos

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K^\infty \quad (3.1)$$

em que $\ln K^\infty$ é uma constante. Temos que [21]

$$K^\infty = \frac{k_d^\infty}{k_r^\infty} \quad \text{e} \quad K = \frac{k_d}{k_r} \quad (3.2)$$

Em que k_d e k_r são as constantes de velocidades das reações direta e reversa respectivamente. Vale lembrar também que esta equação só é válida para as reações elementares, e portanto

$$\Delta H^0 = H_P^0 - H_R^0 \quad (3.3)$$

Substituindo as Eqs. (3.2) e (3.3) na (3.1) temos após rearranjar os termos

$$\ln \frac{k_d}{k_d^\infty} - \frac{H_R^0}{RT} = \ln \frac{k_r}{k_r^\infty} - \frac{H_P^0}{RT} \quad (3.4)$$

Podemos somar aos dois membros da equação acima o termo comum H^*/RT (em que H^* é a entalpia de ativação), sem que ela se altere. Ainda, ambos os termos dessa equação são funções da temperatura independentes uma da outra. Logo devem individualmente ser iguais a uma constante que, convenientemente, escolhemos como

sendo zero. Temos

$$\ln \frac{k_d}{k_d^\infty} = \frac{H^* - H_R^0}{RT} \quad \text{e} \quad \ln \frac{k_r}{k_r^\infty} = \frac{H^* - H_P^0}{RT} \quad (3.5)$$

E portanto

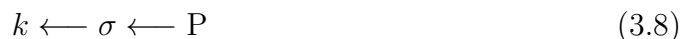
$$k_d = k_d^\infty e^{-(H^* - H_R^0)/RT} \quad \text{e} \quad k_r = k_r^\infty e^{-(H^* - H_P^0)/RT} \quad (3.6)$$

Por comparação com Arrhenius temos $E_{at} = H^* - H_R^0$ para a reação direta e $E_{at} = H^* - H_P^0$ para a reação reversa. Como observamos que $E_{at} > 0$ (ver figura 2.1) isso implica em $H^* > H_P$ e $H^* > H_R$. Da relação entre as energias de ativação dos produtos e dos reagentes temos

$$\begin{aligned} H^* - H_P^0 &= H^* - H_R^0 + H_R^0 + H_P^0 \\ H^* - H_P^0 &= H^* - H_R^0 - \Delta H^0 \\ E_r^* &= E_d^* - \Delta H^0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

3.3 A Teoria de Colisões para taxas de reação

Se entendemos uma reação como um processo de colisão podemos escrever



em que k é a constante de reação, σ é a seção de choque vinculada a uma determinada reação e P é a probabilidade desta reação acontecer. E também devemos escrever k , σ e P em função de grandezas que conhecemos como propriedades da reação, tais como massa e concentração dos reagentes etc. Seja então a reação.



Na perspectiva das teorias das colisões é de extrema relevância sabermos o número de colisões entre as moléculas A e B. Pois é por meio desta grandeza que conseguiremos estimar, por exemplo, a quantidade de produto formada. No Apêndice A mostramos que o número de colisões entre A e B em 1m^3 por segundo é dado por

$$Z_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} N'_A N'_B \quad (3.9)$$

Em que $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$, σ_A e σ_B são os diâmetros das moléculas A e B, k_B a constante de Boltzmann, μ é a massa reduzida e N'_A e N'_B são os número de elementos de A e B. Se a reação acontecesse para todas as colisões teríamos então que a taxa de desaparecimento da molécula A e B seria

$$-\frac{dN'_A}{dt} = -\frac{dN'_B}{dt} = \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} N'_A N'_B \quad (3.10)$$

Mas nem todas colisões entre A e B geram os produtos, só geram os produtos aquelas que acontecessem com energia maior que a energia de ativação E_{at} . A fração de colisões que excedem E_{at} são proporcionais a $\exp(E_{at}/RT)$ por conta da distribuição de velocidades atribuída ao sistema. Fazendo $N' = c' N_A$

$$-\frac{dc_A}{dt} = N_A \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} e^{-\frac{E_{at}}{RT}} c'_A c'_B \quad (3.11)$$

Da definição empírica para as taxas de reações elementares, temos que

$$k = N_A \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (3.12)$$

que podemos reescrever

$$k = N_A Z_{AB} e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (3.13)$$

em que o fator de frequência A é dado por

$$A = N_A Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (3.14)$$

Perceba que agora temos uma explicação microscópica da fórmula de Arrhenius, mesmo que até o momento bem rudimentar. Em geral essa metodologia só funciona para moléculas simples, para moléculas mais complexas, em geral, a constante de reação dada em (3.13) fica ordens de magnitude (aproximadamente 10^5) diferente das constantes obtidas experimentalmente. Para tentar contornar essa diferença foi proposto [21] colocar um fator P na expressão 3.13

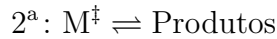
$$k = N_A P Z e^{\frac{-E^*}{RT}} \quad (3.15)$$

Esse fator P recebe o nome de fator de probabilidade ou fator estérico. Uma explicação qualitativa para P vem de uma observação que apenas algumas colisões, com orientações particulares, geram a reação. O fator estérico será novamente abordado na seção Energia de Gibbs e entropia de ativação em que ficará clara a sua relação com a entropia da reação.

3.4 Teoria da Taxa absoluta

Como colocado na revisão histórica muitas teorias em dinâmica molecular tem um forte fundamentação estatística. A teoria da taxa absoluta tem também esta base. Uma evolução da teoria da Taxa absoluta é a Teoria do estado da transição que também será abordada nesta dissertação. A Teoria da taxa absoluta tem por postulado que os reagentes estão em equilíbrio com o estado de complexo ativado. Um complexo ativado é um aglomerado de átomos cuja a energia corresponde a barreira de energia que separa reagentes e produtos [21]. Sendo assim na perspectiva

da teoria da taxa absoluta temos que uma reação ocorreria em 2 etapas



Na 1^a etapa podemos expressar a constante de equilíbrio como sendo a razão entre as concentrações dos produtos sobre os reagentes, como expresso na equação (2.57)

$$K_\ddagger = \frac{(c^\ddagger/c^0)}{(c'_A/c^0)(c'_B/c^0)} \quad (3.16)$$

Em que c^\ddagger é a concentração do complexo ativado, c^0 é a concentração padrão ($c^0 = 1000 \text{ mol/m}^3$ e c'_A e c'_B são concentrações dos elementos A e B respectivamente. De (3.16) podemos escrever

$$c^\ddagger = \left(\frac{K_\ddagger}{c^0} \right) c_A c_B \quad (3.17)$$

Sendo $c_A = c'_A/c^0$ e $c_B = c'_B/c^0$. O complexo ativado pode ser entendido como uma molécula regular, exceto pela existência de uma frequência ν com respeito à qual ele é metainstável [21]. Podemos portanto supor que a taxa de transformação do complexo ativado em produtos deve depender diretamente dessa frequência ν assim como também da concentração do complexo ativado na forma

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \nu c^\ddagger \quad (3.18)$$

E usando (3.17) temos

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \nu \frac{K_\ddagger}{c^0} c_A c_B \quad (3.19)$$

Mas a Lei de velocidades para a mesma reação é dada por

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k c_A c_B \quad (3.20)$$

Comparando (3.19) com (3.20) temos

$$k = \nu \frac{K_{\ddagger}}{c^{\nu}} \quad (3.21)$$

A constante de equilíbrio pode ser expressa em termos da função partição molecular como será discutido em detalhe no Apêndice B. Lá mostramos que

$$K_{\ddagger} = \frac{N^{\nu} (q_{\ddagger}/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (3.22)$$

em que q são as funções partição moleculares dadas por

$$q/V = f e^{-\varepsilon_0/k_B T} \quad (3.23)$$

e f são as funções de partições moleculares por unidade de volume obtidas utilizando energias relativas à energia de ponto zero ε_0 . Temos

$$K_{\ddagger} = \frac{N^{\nu} f_{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-(\varepsilon_{0\ddagger} - \varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0B})/k_B T} = \frac{N^{\nu} f_{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT} \quad (3.24)$$

ΔE_0^{\ddagger} é a energia de ativação que é definida como a diferença da energia do ponto zero entre o complexo ativado e os reagentes $\Delta E_0^{\ddagger} = N_A(\varepsilon_{0\ddagger} - \varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0B})$. Novamente da revisão de Física estatística feita no Apêndice B, vimos que a função partição pode ser escrita como produto das funções partição de vibração, rotação e translação

$$q = q_R q_T q_{\nu}$$

Em que q_R , q_T e q_{ν} são as funções partição de rotação, translação e vibracional respectivamente. Logo para o complexo ativado podemos escrever

$$q_{\ddagger} = q_{\nu} q_{\ddagger}^{\ddagger} \quad (3.25)$$

Em que q^\ddagger é a função partição do complexo ativado sem a função partição de vibração $q^\ddagger = q_{\text{R}}q_{\text{T}}$. Das discussões da seção de revisão de Física estatística no Apêndice B obtivemos a função partição de vibração como

$$q_\nu = \frac{k_{\text{B}}T}{h\nu} e^{-h\nu/2k_{\text{B}}T}$$

Se ν é pequeno $h\nu/k_{\text{B}}T \ll 1$ e $e^{-h\nu/2k_{\text{B}}T} \approx 1$, logo $q_\nu = k_{\text{B}}T/h\nu$ e (3.25) toma a forma

$$q_\ddagger = \frac{k_{\text{B}}T}{h\nu} q^\ddagger \quad (3.26)$$

Substituindo (3.26) em (3.22) e usando (3.23), temos

$$K_\ddagger = \frac{k_{\text{B}}T}{h\nu} \frac{N^0 f_\ddagger}{f_{\text{A}} f_{\text{B}}} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \quad (3.27)$$

Definindo

$$K_\ddagger = \frac{N^0 f_\ddagger}{f_{\text{A}} f_{\text{B}}} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \quad (3.28)$$

Combinando as Eqs. (3.28), (3.27) e (3.21) reescrevemos a constante de reação como

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{K_\ddagger}{c'^0} \quad (3.29)$$

A equação (3.29) é chamada Equação de Eyring. Perceba que substituindo (3.28) e (3.27) em (3.29) podemos escrever

$$k = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{N^0}{c'^0} \frac{f_\ddagger}{f_{\text{A}} f_{\text{B}}} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \quad (3.30)$$

Comparando (3.30) com a equação de Arrhenius $k = Ae^{-E^*/RT}$ temos

$$A = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{N^0}{c'^0} \frac{f_\ddagger}{f_{\text{A}} f_{\text{B}}} \quad (3.31)$$

Este é um grande resultado, pois com um modelo,, pela primeira vez, foi possível calcular a forma de A da equação de Arrhenius que é um elemento do ponto de vista macroscópico essencialmente empírico, porém ao montarmos um modelo microscópico obteve-se uma expressão para ele. Outra observação importante que consta na equação (3.30) é que ela permite investigar os graus de liberdade internos das moléculas e do complexo ativado, pois nela consta as contribuições vibracionais da função de partição. Perceba assim que as moléculas deixam de ser “bolinhas” que se chocam como na teoria das colisões e passam a ser elementos mais complexos, possibilitando estudos mais rigorosos.

3.4.1 Energia de Gibbs e entropia de ativação

Como já foi mostrado anteriormente a energia de Gibbs é de extrema relevância para o entendimento de reações químicas. Exploraremos tal relevância e usaremos sua relação com a entropia para encontrarmos uma explicação menos empirista para o fator estérico. Faremos isso começando pela generalização da equação de Eyring em (3.29) para uma reação elementar qualquer [21]



para a qual a equação de Eyring será válida escrevendo a constante de equilíbrio como

$$K^\ddagger = \frac{f^\ddagger}{(N^{v_0})^{\Delta\nu} f_A f_B f_C \dots} e^{-\frac{\Delta E_0^\ddagger}{RT}} \quad (3.32)$$

em que $f_A f_B f_C \dots$ é o produto das funções partição das moléculas A, B, C, Podemos alternativamente reescrever K^\ddagger em função da energia de Gibbs de ativação ΔG^\ddagger

$$K^\ddagger = e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (3.33)$$

a partir da (2.56), e a equação de Eyring fornece

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^0)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (3.34)$$

Mas como $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ obtemos

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^0)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (3.35)$$

A equação (3.35) lembra a equação de Arrhenius exceto pelo calor de ativação ΔH^\ddagger no lugar de ΔE (ver secção 2.2.2). O fator de frequência é então dado por

$$A = \frac{k_B T}{h} (c^0)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (3.36)$$

que por comparação com a Eq. (3.15) fornece

$$N_A P Z = \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}}{c^0} \quad (3.37)$$

em que ΔS^\ddagger : é a entropia de ativação. A equação acima mostra que P está ligado à entropia do complexo de ativação, como já nos referimos anteriormente na secção 3.3.

3.5 Superfícies de Energia Potencial

Podemos interpretar uma reação química como sendo a movimentação dos núcleos dos elementos que compõe a reação. Como estamos no regime microscópico devemos usar a mecânica quântica para descrever tal fenômeno.

3.5.1 A Aproximação Born-Oppenheimer

Como se trata de um problema quântico o primeiro passo é montarmos a nossa hamiltoniana que será escrita como:

$$H_T = \hat{T}_{\text{nuc}} + H_e \quad (3.38)$$

aonde

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = \sum_{g=1}^N \frac{\hat{P}_g^2}{2M_g}, \quad \hat{P}_g = -i\hbar\nabla_g \quad (3.39)$$

e

$$H_e = \sum_{g=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{g=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{Z_g e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ig}} + \sum_{i=1}^K \sum_{j>i}^K \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{g=1}^N \sum_{h>g}^N \frac{Z_g Z_h e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{gh}} \quad (3.40)$$

em que temos K -elétrons e N -núcleos. Negligenciamos por simplicidade acoplamento spin-órbita e efeitos relativísticos. Sendo assim temos a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_T \Psi \quad (3.41)$$

Substituindo H_T

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_{\text{lab}}, \vec{R}_{\text{lab}}, t)}{\partial t} = (\hat{T}_{\text{nuc}} + H_e) \Psi(\vec{r}_{\text{lab}}, \vec{R}_{\text{lab}}, t) \quad (3.42)$$

onde \vec{r}_{lab} são as coordenadas eletrônicas $\vec{r}_{\text{lab}}(r_1, r_2, \dots, r_k)$ e \vec{R}_{lab} são as coordenadas nucleares $\vec{R}_{\text{lab}}(R_1, R_2, \dots, R_N)$, ambas no referencial de laboratório. Basta olhar para

o hamiltoniano total para sabermos que o problema em questão não tem solução analítica. O que torna esse hamiltoniano tão complexo são as interações entre núcleo e elétrons. Nessas circunstâncias surge a Aproximação Born-Oppenheimer, que consiste em basicamente considerar que os núcleos ficam praticamente parados com relação aos elétrons, o que faz com que a energia cinética dos núcleos em uma configuração eletrônica seja nula. Isso é plausível pois núcleos tem massa muito maior que a massa dos elétrons. Começando por sair das coordenadas de laboratório para as coordenadas do centro de massa temos

$$\Psi(\vec{r}_{\text{lab}}, \vec{R}_{\text{lab}}, t) = \Psi(\vec{R}_{\text{CM}}, t)\psi(\vec{r}_{\text{CM}}, \vec{R}_{\text{CM}}, t) \quad (3.43)$$

nos quais Ψ e ψ referem-se aos movimentos de translação e interno respectivamente. Seguindo as idéias da Aproximação Born-Oppenheimer podemos supor que os elétrons ajustam seus estados “quase instantaneamente” ao movimento nuclear. Uma das consequências dessa argumentação é que a função de onda para o movimento interno pode ser escrita na forma

$$\Psi(\vec{r}_{\text{CM}}, \vec{R}_{\text{CM}}, t) = \chi(\vec{R}, t)\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.44)$$

que é conhecida como Aproximação Adiabática. A função $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ deve satisfazer

$$\hat{H}_e\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i(\vec{R})\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.45)$$

em que $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda eletrônica estacionária, $E_i(\vec{R})$ a energia eletrônica, incluindo a repulsão nuclear e $\chi(\vec{R}, t)$ em (3.44) é a função de onda do movimento nuclear. Substituindo (3.44) em (3.42) obtemos eventualmente que

$$i\hbar\frac{\partial\chi(\vec{R}, t)}{\partial t} = \left[\hat{T}_{\text{nuc}} + E_i(\vec{R})\right]\chi(\vec{R}, t) \quad (3.46)$$

Esta é a equação fundamental de movimento nuclear dentro da Aproximação Adiabática. Então o algoritmo para abordarmos microscopicamente uma reação química começaria da seguinte forma: primeiramente resolvermos a equação (3.45) e depois a equação (3.46). Vemos que nas duas equações precisamos de $E_i(\vec{R})$, que já mencionamos ser a energia eletrônica que inclui a repulsão nuclear, ou seja,

$$E_i(\vec{R}) = E_{\text{el}}(\vec{r}) + V_{\text{NN}}(\vec{R}) \quad (3.47)$$

Para átomos e moléculas em geral não é interessante usarmos as definições de potenciais que já conhecemos da física básica, mas sim formas mais rigorosas e melhor adaptadas para os problemas de interesse. Para moléculas com mais de 2 átomos esse objeto deixa de ser uma curva e passa a ser uma superfície que chamamos de Superfície de Energia Potencial (*Potential Energy Surface*, PES) que pode ser uma função analítica ou apenas pontos que se deve interpolar que reproduz a energia potencial fornecendo propriedades de uma reação química [28, 29].

3.5.2 Topologia geral de Superfícies. Energias eletrônicas, Modelos analíticos

Para conseguir algumas grandezas espectroscópicas é necessário compreender apenas algumas regiões da PES, mas para realizar dinâmica é em geral necessário conhecimento de boa parte da superfície. A princípio buscamos uma função que represente de forma satisfatória tanto as interações de curto quanto de longo alcance. As primeiras tentativas de funções que visaram descrever potenciais ocorreram em moléculas diatômicas [28]. Dentre essas formas destacamos a função de Morse

$$E_i(R) = D_e \exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_e)] \quad (3.48)$$

a função de Lennard-Jones

$$E_i(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.49)$$

e, derivado no potencial de Lennard-Jones, temos para os gases inertes

$$E_i(R) = A \exp(-kR) - C_6 R^{-6} \quad (3.50)$$

Apesar da simplicidade e serem fisicamente justificados, esses potenciais tem limitações que impedem que descrevam satisfatoriamente todas as regiões de interesse, e também não podem ser facilmente estendidos para moléculas maiores. Por isso foram desenvolvidos métodos mais robustos para se confeccionar tais potenciais. Uma das metodologias é o Método de Expansão de muitos corpos (*Many-Body Expansion*, MBE) [28], consiste em *descrever a energia de interação de um sistema molecular somando as contribuições de cada fragmento poliatômico que compõe o sistema molecular*. [30] Na teoria MBE a expressão geral para uma PES é

$$V_{ABC\dots N}(\vec{R}) = \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + \dots + V_{ABC\dots N}^{(n)}(\vec{R}) \quad (3.51)$$

O termo $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ representa a energia de cada fragmento diatômico que depende da distância entre os 2 átomos e tende a zero quando a distância R_{AB} vai para o infinito. O termo $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})$ representa a energia de cada fragmento triatômico que depende de R_{AB} , R_{AC} , e R_{BC} , as distâncias interatômicas, e tende a zero quando afastamos um dos átomos dos outros 2. O último termo representa o termo energético de n -corpos, que tende a zero quando fazemos um dos átomos que compõe esta molécula se afastar das demais. Varandas [16, 31–33] propôs um método, baseado no MBE, no qual os termos de (3.51) são divididos em duas partes, uma para as interações de curto alcance (*Extended Hartree-Fock*, EHF) e outra para interações de longo alcance, como as correlações dinâmicas (*dynamical correlation*,

dc)¹. Esse método é conhecido como Expansão Dupla de Multi-Corpos (*Double Many-Body Expansion*, DMBE). Para ilustrar o método DMBE sejam os sistemas N₂ e HN. Para suas Curvas de Energia Potencial (*Potential Energy Curves*, PEC) podemos escrever, dentro da teoria DMBE, que

$$V^{(2)}(R) = V_{\text{dc}}^{(2)}(R) + V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) \quad (3.52)$$

em que $V_{\text{dc}}^{(2)}(R)$ é o termo que descreve a energia de correlação dinâmica e $V_{\text{EHF}}^{(2)}(R)$ descreve o resto da contribuições para a energia de cada valor de separação atômica. $V_{\text{dc}}^{(2)}(R)$ assume a forma

$$V_{\text{dc}}^{(2)}(R) = \sum_{n=6,8,10} -\chi_n(R) \frac{C_n}{R^n} \quad (3.53)$$

e é obtido a partir de propriedades empíricas como exemplo polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Já $V_{\text{EHF}}^{(2)}(R)$ escreve-se como

$$V_{\text{EHF}}^{(2)}(R) = -\frac{D}{R} \left(1 + \sum a_i r^i \right) e^{-\gamma(r)r} \quad (3.54)$$

no qual $r = R - R_e$, R_e é a distância de equilíbrio do diátomo e $\gamma(R) = \gamma_0(1 + \gamma_1(\tanh(\gamma_2 r)))$. Os coeficientes lineares D e a_i são dados por um método de ajuste de mínimos quadrados em que $V_{\text{EHF}}^{(2)}(R)$ é ajustado a diferença entre os valores de energia calculados e o valor de $V_{\text{dc}}^{(2)}(R)$ para cada separação atômica [34]. Para a molécula de HN₂ no método DMBE teremos a seguinte expressão

$$V_{\text{HN}_2}^{(3)}(\vec{R}) = V_{\text{EHF}}^{(3)}(\vec{R}) + V_{\text{dc}}^{(3)}(\vec{R}) + V_{\text{HN}}^{(2)}(R_{\text{HN}}) + V_{\text{HN}'}^{(2)}(R_{\text{HN}'}) + V_{\text{N}_2}^{(2)}(R_{\text{N}_2}) \quad (3.55)$$

em que R_{HN} e $R_{\text{HN}'}$ são as distâncias permutacionalmente invariantes.

¹Em que dc e EHF são siglas cuja origem está no desenvolvimento histórico das PES's.

PES HN_2

O estudo da reação proposta neste trabalho veja a equação (4.3). Exige que tenha-se uma PES da molécula HN_2 . Tal superfície já construída [35], trata-se de uma PES DMBE multifolhas que descreve o acoplamento $1^2A/2^2A$ dos estados do HN_2 , o ajuste deste potencia é feito sobre 6000 energias *ab initio*. Um diferencial desta PES é que ela já tem uma preocupação com os efeitos diabáticos. Sobre a construção desta PES, como já mencionado usou-se a metodologia DMBE que consiste em expandir duplamente os polinômios que compõe sua forma analítica como também já discutido. A metodologia DMBE se enquadra na perspectiva da teoria dos orbitais moleculares, Murrell e colaboradores tem por estratégia padrão modelar diretamente a matriz diabática. Para o HN_2 optou-se pela estratégia de modelagem da matriz 2×2 diabática dentro da teoria DMBE padrão (já mencionada acima). Foi feito dessa forma devido a topologia intrincada do estado 1^2A . Pode-se tratar a diabaticidade de uma PES multifolhas de duas formas. A primeira consiste em buscar diretamente os estados diabáticos ou as energias *ab initio* ou as funções de onda eletrônicas diabáticas. Outra possibilidade seria obter os estados diabáticos a partir do comportamento de propriedades da molécula separada. Um exemplo de propriedade que pode ser usada para este fim é o dipolo elétrico. Os métodos de diabatização direta são baseados em encontrar a função de onda eletrônica e conseqüentemente as propriedades moleculares. Tal função de onda comporta-se suavemente nas vizinhanças das interseções cônicas. Nessas interseções as curvas adiabáticas são conhecidas porém frequentemente descontínua que frequentemente produzem estados diabáticos sem um comportamento bem definido nos assintóticos átomo-diátomo.

3.6 Introdução a Teoria do Estado de Transição e ao Método das Trajetórias Quaseclássicas

Tanto a Teoria do Estado de Transição (*Transition State Theory*, TST) quanto o Método das Trajetórias Quaseclássica (*Quasi-Classical Trajectories*, QCT) usam da natureza microscópica da matéria para encontrar a constante de reação, por isso tais assuntos estão intimamente ligados ou são propriamente descritos pela Física estatística e Mecânica quântica.

3.6.1 Descrição microscópica e macroscópica

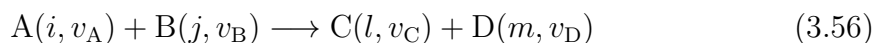
Nesse primeiro momento ainda não trataremos nem com a TST nem com o QCT, faremos apenas um estudo mais detalhado da Teoria de colisão com qual já temos certa familiaridade. Veremos portanto nessa seção a ligação de $k(T)$ com σ (seção de choque reativa) além de definir algumas grandezas que serão usadas mais adiante. Uma representação simbólica do que faremos será o estudo da relação

$$k(T) \longleftarrow \sigma$$

A constante de reação está intimamente ligada à velocidade relativa dos reagentes, com a seção de choque e com as probabilidades de colisão. Se a circunstância em que esses choques ocorrem é o equilíbrio térmico, as distribuições de velocidade das moléculas nessa situação são dadas pela Distribuição de Maxwell - Boltzmann [1].

3.6.2 Seção de choque e constante de reação

Seja a reação bimolecular em estado gasoso



A reação na Teoria de colisão passa a ser um choque que ocorre entre $A(i, v_A)$ e $B(j, v_B)$, do qual resultam as moléculas $C(l, v_C)$ e $D(m, v_D)$. As letras i, j, l e m representam os estados quânticos internos e conjuntos de números vibracional, rotacional e eletrônico de cada molécula (o conjunto desses números é representado por apenas uma letra), assim como v_A, v_B, v_C e v_D são as velocidades das respectivas moléculas com relação a algum sistema de coordenadas fixo no laboratório. Apesar de usarmos o termo colisão não é bem isso o que ocorre. O que de fato acontece está mais próximo de um espalhamento, pois, as moléculas não são de fato esferas rígidas, por isso não há de fato um choque. Para conseguir que as reações ocorram, os experimentalistas fazem as moléculas se chocarem por meio de feixes colimados e com certas características. Essas condições são exigidas para que se aproxime ao máximo de uma situação ideal (gás ideal), onde as moléculas se choquem uma a uma. A grosso modo, essa condição fica mais próxima da requerida conforme a pressão diminui. Assim, mediante a essa situação de baixas pressões temos [1]:

$$Z' \propto v n_{B(j, v_B)} V J_{A(i, v)} A dt \quad (3.57)$$

em que Z' é número de colisões entre A e B, $v = |v_A - v_B|$ a velocidade relativa, $n_{B(j, v_B)}$ densidade de elementos de B em n/m^3 , em n/m^3 , $J_{A(i, v)}$ densidade de fluxo da molécula A relativa a molécula B em n/m^2s , V é o volume da zona de reação e A a área de seção sectional do fluxo das moléculas A. Considerando a reação da Eq. (3.56) e o esquema experimental da figura 3.1 temos que o número de produtos dN_C ² encontrados no detector colocado num ângulo $d\Omega$ na direção Ω com velocidades no intervalo de $v_C, v_C + dv_C$ é dado por

$$\begin{aligned} dN_{C(l, v_C, v_C + dv_C)}(\Omega, \Omega + d\Omega, t, t + dt) \Big|_{m, v_D} &\equiv \frac{d^3 N_{C(l, v_C)}(\Omega, t)}{dv_C d\Omega dt} \Big|_{m, v_D} dv_C d\Omega dt \\ &\equiv P(ij, v | m, l, v_C, \Omega, v_D; t) n_{B(j, v_B)} V J_{A(i, v_A)} A dv_C d\Omega dt \end{aligned} \quad (3.58)$$

²Também podemos encontrar dN_D neste aparato.

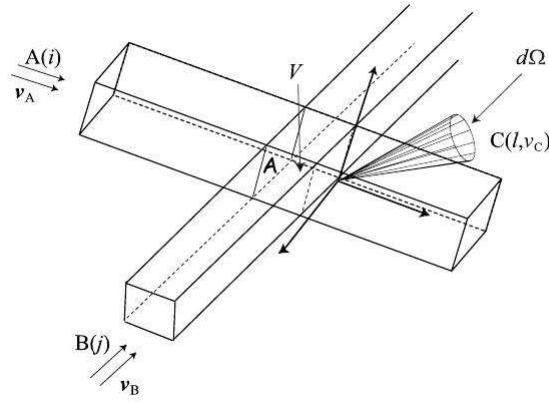


Figura 3.1: Esquema de aparato experimental, retirado de livro [1].

Assim integrando sobre v_D e somando em todos os m em (3.58) temos

$$\frac{d^3 N_{C(l, v_C)}(\Omega, t)}{dv_C d\Omega dt} dv_C d\Omega dt = P(ij, v|l, v_C, \Omega; t) n_{B(j, v_B)} V J_{A(i, v)} A dv_C d\Omega dt \quad (3.59)$$

em que

$$P(ij, v|l, v_C, \Omega; t) = \sum_m \int P(ij, v|m, l, v_C, \Omega, v_D; t) dv_D \quad (3.60)$$

Definindo que $n_{C(l, v_C)} = N_{C(l, v_C)}/V$ obtemos

$$\frac{d^3 n_{C(l, v_C)}(\Omega, t)}{dv_C d\Omega dt} = P(ij, v|l, v_C, \Omega; t) n_{B(j, v_B)} J_{A(i, v)} A \quad (3.61)$$

Como os experimentos são conduzidos sob condições estacionárias podemos assumir $P(ij, v|l, v_C, \Omega; t) \equiv P(ij, v|l, v_C, \Omega)$ e definir a seção de choque de espalhamento reativa diferencial como

$$P(ij, v|l, v_C, \Omega) A \longrightarrow \left(\frac{d\sigma_R}{dv_C d\Omega} \right) (ijv|l, v_C, \Omega) \quad (3.62)$$

Podemos também redefinir o fluxo de uma forma mais conveniente introduzindo algumas definições. Sejam as densidades de número de $A(i)$ e $B(j)$ com velocidades nos intervalos $v_A, v_A + dv_A$ e $v_B, v_B + dv_B$ dados por $n_{A(i)} f_{A(i)}(v_A) dv_A$ e $n_{B(j)} f_{B(j)}(v_B) dv_B$

respectivamente, aonde $n_{X(i)}$ é a densidade de X no estado quântico i e $f_{X(i)}(v_X)dv_X$ é a Distribuição de probabilidade das velocidades normalizadas de $X(i)$, que é basicamente a probabilidade de encontrar $X(i)$ com velocidade no intervalo de v_X . O fluxo então assume a forma [1]:

$$J_{A(i,v)n_{B(j,B)}} = v n_{A(i)} f_{A(i)}(v_A) dv_A \cdot n_{B(j)} f_{B(j)}(v_B) dv_B \quad (3.63)$$

e a equação (3.61) assume a forma

$$\frac{d^3 n_{C(l,v_C)}(\Omega)}{dv_C d\Omega dt} = \left(\frac{d\sigma_R}{dv_C d\Omega} \right) (ijv|l, v_C, \Omega) v n_{A(i)} f_{A(i)}(v_A) n_{B(j)} f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B \quad (3.64)$$

Para um feixe ideal altamente colimado podemos escrever

$$f_{A(i)}(v_A) = \delta(v_A - v_A^0) \quad (3.65)$$

Multiplicando (3.64) por dv_C e integrando sobre as velocidades temos

$$\frac{d^2 n_{C(l)}(\Omega)}{d\Omega dt} = \left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right) (ijv|l, \Omega) v n_{A(i)} f_{A(i)}(v_A) n_{B(j)} f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B \quad (3.66)$$

em que

$$\left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right) = \int_0^\infty \left(\frac{d\sigma_R}{dv_C d\Omega} \right) dv_C \quad (3.67)$$

Se multiplicarmos (3.66) por $d\Omega$ e integrarmos, encontramos uma expressão para a taxa de reação total por estado da reação especificada pelo número quântico e a velocidade relativa dos reagentes.

$$\frac{dn_{C(l)}}{dt} = \sigma_R(ijv|l) v f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B n_{A(i)} n_{B(j)} \quad (3.68)$$

no qual

$$\sigma_R(ijv|l) = \int_0^{4\pi} \left(\frac{d\sigma_R}{d\Omega} \right) (ij, v|l, \Omega) d\Omega \quad (3.69)$$

Como para reações do tipo (3.56) devemos ter

$$\frac{dn_C}{dt} = -\frac{dn_A}{dt}$$

uma vez que enquanto A é formado C é consumido, podemos obter a taxa total de desaparecimento de C como

$$-\frac{dn_A}{dt} = \sum_{i,j,l} \int_{\text{todov}_A} \int_{\text{todov}_B} v\sigma_R(ijv|l) f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B n_{A(i)} n_{B(j)} \quad (3.70)$$

em que a integração é feita sobre as 3 componentes das velocidades. Seja então

$$n_{A(i)} = n_A p_{A(i)} \quad \text{e} \quad n_{B(i)} = n_B p_{B(i)} \quad (3.71)$$

no qual n_X é o número de densidades da espécie X e $p_{X(i)}$ é a probabilidade de encontrar X num estado quântico i . Obtemos então a já conhecida Lei de Velocidade

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_\sigma n_A n_B$$

se observarmos que a constante de velocidade assumiu a forma

$$\begin{aligned} k_\sigma &= \sum_{i,j,l} p_{A(i)} p_{B(j)} \int \int v\sigma_R(ijv|l) f_{A(i)}(v_A) f_{B(j)}(v_B) dv_A dv_B \\ &\equiv \sum_{i,j,l} p_{A(i)} p_{B(j)} k_\sigma(i, j|l) \end{aligned} \quad (3.72)$$

em que $k_\sigma(i, j|l)$ é a taxa de reação constante por estado. Como pode ser observado acima, temos que esta grandeza é na verdade uma média sobre os valores de $v\sigma_R(ijv|l)$, assim:

$$k_\sigma = \langle v\sigma_R(ijv|l) \rangle \quad (3.73)$$

Equilíbrio térmico

Supondo que $f_{A(i)}(v_A)$ e $f_{B(j)}(v_B)$ para o movimento translacional sejam independentes dos estados quânticos (i e j) e correspondem ao equilíbrio térmico, a lei geral da distribuição de Boltzmann será dado por [1]

$$\begin{aligned} f(v_A)dv_A &= f(v_{x_A}, v_{y_A}, v_{z_A})dv_A = f(v_{x_A})f(v_{y_A})f(v_{z_A})dv_A \\ &= \left(\frac{m_A}{2\pi k_B T}\right) \exp\left[-\frac{m_A v_{x_A}^2}{2k_B T}\right] \exp\left[-\frac{m_A v_{y_A}^2}{2k_B T}\right] \exp\left[-\frac{m_A v_{z_A}^2}{2k_B T}\right] dv_A \end{aligned} \quad (3.74)$$

Em que $dv_A = dv_{x_A} dv_{y_A} dv_{z_A}$ e temos o mesmo para a molécula B. A distribuição da energia para o movimento em 3 dimensões é dado por:

$$f_3(E_{Tr})dE_{Tr} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_{Tr}} \exp\left[\frac{-E_{Tr}}{k_B T}\right] dE_{Tr} \quad (3.75)$$

No qual

$$E_{Tr} = \frac{\mu v^2}{2} \quad \text{e} \quad dE_{Tr} = \mu v dv$$

em que $\mu = m_A m_B / M$. Definindo a equação (3.73) e considerando a distribuição de Boltzmann temos que a constante de reação no equilíbrio térmico será dada por:

$$\begin{aligned} k(T) &= \int_0^\infty v \sigma_R(v) f_3(v) dv = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2E_{Tr}}{\mu}} \sigma_R(E_{Tr}) f_3(E_{Tr}) dE_{Tr} \\ &= \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma_R(E_{Tr}) E_{Tr} \exp\left[\frac{-E_{Tr}}{k_B T}\right] dE_{Tr} \end{aligned} \quad (3.76)$$

em que $v_A = V + m_B v / M$, $v_B = V - m_A v / M$ e $V = (m_A v_A + m_B v_B) / M$. Do determinante de Jacobi $dv_A dv_B = dV dv$ e, como vale

$$\sigma_R(v) = \sum_{ijl} p_{A(i)} p_{B(j)} \sigma_R(ij, v|l) \quad (3.77)$$

podemos então escrever:

$$\begin{aligned}
 k(T) &= \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \sigma_R(E_{Tr}) E_{Tr} \exp \left[\frac{-E_{Tr}}{k_B T} \right] dE_{Tr} \\
 &= \sum_{ijl} p_{A(i)} p_{B(j)} k_{(ij|l)}(T)
 \end{aligned} \tag{3.78}$$

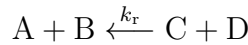
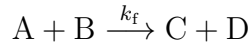
A equação (3.78) define $k_{(ij|l)}(T)$ estado quântico. Para reagentes em completo equilíbrio térmico $p_{A(i)}$ e $p_{B(j)}$ são Distribuições de Boltzmann dadas por:

$$p_{A(i)} = \frac{w_i}{Q_A} \exp(-E_i/k_B T) \tag{3.79}$$

em que Q_A é a função partição interna da molécula A, E_i é a energia do nível i e w_i é a degenerescência do nível i .

Princípio do Balanço detalhado

Sejam então as constantes de velocidade das reações direta e inversa



Conforme discutido na seção 3.2, na condição de equilíbrio $K(T)$ a constante de equilíbrio é dada pela razão entre as constantes de velocidade k_f e k_r . Logo

$$K(T) \equiv \frac{k_f(T)}{k_r(T)} = \left(\frac{\mu_{CD}}{\mu_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Q_C Q_D}{Q_A Q_B} \right) \exp(-\Delta E_0/k_B T) \tag{3.80}$$

em que usou-se a Eq. (3.79), μ_{CD} e μ_{AB} são as massas reduzidas e $\Delta E_0 = E_{0,p} - E_{0,r}$. A relação (3.80) é útil para determinar constantes de reação para reações inversas quando as reações padrão são conhecidas. Esse princípio deriva da reversibilidade microscópica, que consiste na simetria temporal das equação de movimento, sejam elas clássicas ou quânticas (equação de Schödinger) [1].

Reações bimoleculares: Dinâmica das reações

Nas seções anteriores usamos colisões para entender reações, o que levou a uma discussão dos aspectos microscópicos da matéria. Nesse sentido o caminho mais coerente é usarmos da dinâmica quântica para descrição de nossos sistemas. Apesar de natural, esse caminho leva a complicações computacionais e uma dificuldade conceitual no sentido de buscar intuição física dos resultados encontrados. Uma alternativa é combinar a dinâmica clássica com a quântica, resultando nos métodos semiclássicos. Esses métodos são mais intuitivos e tem um custo computacional em geral menor que os puramente quânticos. Segundo (3.56) temos as quatro situações: (1) colisão reativa, quando os elementos C e D são diferentes de A e B; (2) colisão não reativa, quando os produtos e reagentes não são iguais; (3) colisões não reativas elásticas, quando i e j são iguais a l e m respectivamente; (4) colisões não reativas inelásticas, quando i e j são distintos de l e m respectivamente.

Descrição do espalhamento

Podemos descrever as colisões por meio do centro de massa. O movimento relativo de dois átomos pode ser descrito por um pseudoátomo com massa

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

A figura 3.2 ilustra o processo de espalhamento e as coordenadas relevantes. Como pode ser observado além de v , i e j também temos que definir o parâmetro de impacto b e o ângulo ϕ para especificar o movimento molecular. O primeiro problema que surge dessa abordagem é como inserir os números quânticos no espalhamento clássico. Perceba que no modelo especificado acima eles não entram. Esta complicação ocorre devido a mistura de metodologias clássico-quântico dos parâmetros que descrevem seu fenômeno.

$$i, j \longrightarrow b, \phi, v$$

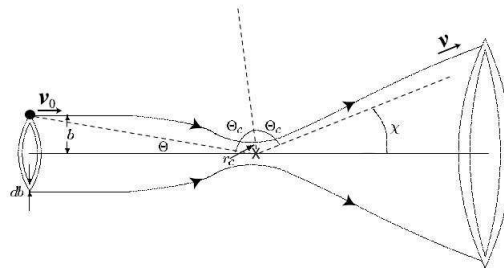


Figura 3.2: Esquema de espalhamento, retirado de livro [1].

Vamos resolver o problema dividindo-o [1]. Num primeiro momento ignoraremos por completo i e j , *i. e.*, os efeitos quânticos, e supomos que as moléculas interagem por um potencial dependente apenas das distâncias entre as moléculas. Dessa forma cada trajetória possível é vinculada a um valor de b , Θ e v , que, uma vez conhecidos, especificam completamente as condições iniciais para determinar as equações de movimento clássico. Num segundo momento devemos buscar a ligação entre as trajetórias clássicas e os números quânticos i e j . Apesar de tanto classicamente quanto quanticamente termos a grandeza energia, ela é tratada de forma distinta nas duas abordagens. Por isso, fazer a ligação entre as energias clássicas e quântica não é simples, não basta pegar o valor da energia clássica e ligar com uma respectiva energia quântica pois a escolha das coordenadas e do momento são profundamente arbitrárias, ou seja, temos um mesmo valor de energia para um conjunto enorme de p 's e q 's. Logo podemos dizer que para cada i e j teremos um conjunto enorme de possibilidades de p 's e q 's que podem ou não levar a l e m .

Ter momentos e coordenadas significa saber as trajetórias clássicas. Sendo assim podemos fazer uma estatística dessas trajetórias e supor a existência de uma probabilidade de transição de sair de um estado inicial (i, j, b, Θ, v) e chegar a outro final. Para determinar essa probabilidade será necessário fazer vários cálculos de trajetórias com um dado estado inicial por diferentes escolhas de graus de liberdade internos (i, j) . Podemos relatar os resultados dos cálculos das trajetórias contabilizando o

número $dN_{C(l,v_C,v_C+dv_C)}(\Omega, \Omega + d\Omega)$ de moléculas de C no estado quântico l e com velocidade $[v_C, v_C + dv_C]$ na direção $\Omega, \Omega + d\Omega$, que pode ser expressa usando P da seguinte forma

$$\begin{aligned} dN_{C(l,v_C,v_C+dv_C)}(\Omega, \Omega + d\Omega) \Big|_{b,\Theta} &\equiv \frac{d^2 N_{C(l,v_C)}(\Omega)}{dv_C d\Omega} \Big|_{b,\Theta} dv_C d\Omega \\ &= I_{\text{traj}} P(ij, v, b, \Theta | l, v_C, \Omega) dv_C d\Omega \end{aligned} \quad (3.81)$$

em que I_{traj} é o número total de trajetórias num cálculo correspondendo a diferentes fases do estado inicial, $P(ij, v, b, \Theta | l, v_C, \Omega) dv_C d\Omega$ é a fração de trajetórias conduzindo ao resultado desejado e toda a operação é feito para um dado b e Θ . Comparando (3.81) com (3.58) temos que:

$$I_{\text{traj}} = J_{A(i,v)} bdbd\Theta t \quad (3.82)$$

A diferença básica entre a equação (3.81) e a equação (3.58) é que em (3.58) tomamos a média da região de impacto, por isso surgiram grandezas como A e V , enquanto que em (3.81) temos uma expressão teórica e assim podemos tomar pontos específicos de b e Θ . Nesse sentido I_{traj} no modelo mecânico anterior é o número de trajetórias numa simulação e portanto equivale ao número de pseudomoléculas A colidindo com moléculas B no experimento e $bdbd\Theta$ é o elemento de área associado a b e Θ no tempo t . Das equações (3.81) e (3.82) temos:

$$\frac{d^2 N_{C(l,v_C)}(\Omega)}{dv_C d\Omega} \Big|_{b,\Theta} dv_C d\Omega = J_{A(i,v)} bdbd\Theta t P(ij, v, b, \Theta | l, v_C, \Omega) dv_C d\Omega \quad (3.83)$$

Que, após a média sobre todos os pontos de impacto, tem a forma:

$$\frac{d^2 N_{C(l,v_C)}(\Omega)}{dv_C d\Omega} \Big|_{b,\Theta} dv_C d\Omega = J_{A(i,v)} t dv_C d\Omega \int_0^{2\pi} \int_0^\infty P(ij, v, b, \Theta | l, v_C, \Omega) bdbd\Theta \quad (3.84)$$

3.6.3 Método da Trajetória Quaseclássica (QCT)

Como já discutimos em etapas anteriores deste trabalho, uma reação química pode ser entendida como um espalhamento. E temos que um processo de espalhamento é conhecido quando determinamos a solução da Equação de Schödinger para um conjunto de partículas que estão colidindo. Em uma tentativa de descrever tal cenário buscamos aproximações como a Aproximação Born-Oppenheimer e a Aproximação Adiabática, que possibilitam a separação do problema eletrônico e nuclear. No que se refere à dinâmica, a parte nuclear terá protagonismo. Portanto fazer dinâmica molecular é basicamente tratar o movimento dos núcleos numa PES conhecida.

A precisão dos cálculos de dinâmica quântica são sensíveis a dois fatores principais: precisão da PES e nível de cálculo da estrutura eletrônica. Cálculos em dinâmica quântica são em muitos casos inviáveis devido ao alto custo computacional, sendo em inúmeras situações preteridos por cálculos clássicos ou semiclassicos. Tais metodologias são aproximações, com um inerente limite de validade, que se reflete em características que os sistemas moleculares devem ter para que se encaixe na aproximação. Uma discussão dessas características estão no texto de Muckermann e Truhlar [2]. O primeiro dos critérios colocados no texto é o de massa e energia: quanto maior é a massa dos núcleos e quanto maior for a energia em cada grau de liberdade do sistema, maior é a adequação aos métodos clássicos ou semiclassicos. Outra observação tange a diferença de energia entre os reagentes e produtos, quanto maior é esta diferença menores são os efeitos quânticos e melhor o sistema é descrito pelas metodologias discutidas. Ainda, fenômenos de interferência e ressonâncias devem ser desprezíveis.

Contudo a característica mais importante é que as grandezas desse sistema devem ter natureza média, ou seja, os valores esperados dessas grandezas devem satisfazer alguma relação clássica, conforme discutido na teoria de Ehrenfest. Uma exemplificação desta discussão está no texto de Porter e Raff [36] em que se fala sobre o

experimento de feixe de moléculas e sua colisão. Este experimento é bem descrito por abordagens semiclássicas, que não fazem distinção entre os entes que o compõem microscopicamente. Quando se realiza uma medida, podemos portanto tomar uma média sobre os números quânticos. Tais como o momento angular ou mesmo grandezas de natureza quântica, como a própria constante de reação ou seção de choque. E os resultados usando metodologias clássicas ou semiclássicas para tais sistemas tendem em geral a está de acordo com dados experimentais.

Formas de fazer dinâmica

Na formulação newtoniana é necessário obter equações de movimento a partir da segunda lei de Newton

$$\sum_i^N \vec{F}_i = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (3.85)$$

Já na formulação Lagrangeana o foco é a construção da lagrangeana

$$L(\dot{q}, q) = T(q, \dot{q}) - V(q) \quad (3.86)$$

em que q são coordenadas e \dot{q} velocidades generalizadas e T e V são as energias cinéticas e potencial respectivamente. As equações de movimento são então dadas por

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) \quad i = 1, 3, N \quad (3.87)$$

em que N é o número de partículas. Na formulação Hamiltoniana começamos por uma transformação de Legendre

$$\dot{q}_i \longrightarrow p_i$$

no qual p_i é o momento conjugado. E assim podemos escrever

$$H(p, q) = T(q, p) + V(q) \quad (3.88)$$

As equações de movimento para q e p são dadas por

$$\dot{p}_i = - \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad \dot{q}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \quad (3.89)$$

No método QCT usaremos a abordagem hamiltoniana por basicamente dois motivos. O primeiro é a analogia com a mecânica quântica, o que facilita no momento em que temos que passar da abordagem clássica para a quântica. Já o segundo motivo é que para resolver as Equações de Hamilton devemos calcular integrais, o que facilita a operacionalização do método, uma vez que também estamos interessados em adequar a teoria ao esforço computacional.

Cálculo de QCT

De forma simplificada podemos encontrar $k(T)$ da seguinte forma [1]

1. Determinação da probabilidade de reação $P_R(ij, v, b, \phi|l)$. Essa probabilidade é calculada usando uma estatística retirada da quantidade de trajetórias clássicas. Como temos várias trajetórias vinculadas aos caminhos reativos, a probabilidade será então a quantidade de trajetórias vinculados ao caminho reativo de interesse dividido pelo número de trajetória total, para todos os caminhos reativos. Do ponto de vista estatístico, é necessário um grande número de trajetórias para se obter resultados confiáveis.
2. Determinação de $\sigma_R(ij, v|l)$ a partir de $P_R(ij, v, b, \phi|l)$, por meio de

$$\sigma_R(ij, v|l) = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty P(ij, v, b, \phi|l) b db d\phi \quad (3.90)$$

em que

$$P(ij, v, b, \phi|l) = \int P(ij, v, b, \phi|l, \Omega) d\Omega \quad (3.91)$$

3. Determinação de $k(T)$ usando σ por meio de (3.76), ou mais geralmente usando

(3.72), em cujo caso o equilíbrio térmico do movimento de translação não é necessariamente imposto.

Assumiremos que as Equações clássicas de Hamilton serão soluções para o movimento dos átomos numa reação química. A parte quântica do problema será dada pela quantização dos níveis vibracional e rotacional das moléculas envolvidas. Assim assumimos os estados quantizados dos reagentes antes de começarmos os cálculos de trajetória, e no final das trajetórias devemos considerar novamente a quantização mas agora para obter as propriedades quantizadas dos produtos. Começamos por montar primeiramente a hamiltoniana clássica de um sistema de N átomos

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = T_{cin}(\vec{p}) + E(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + E(r_1, \dots, r_n) \quad (3.92)$$

Suponha que exista somente uma PES $E(r_1, \dots, r_n)$ que seja conhecida. Observe que num processo colisional a posição absoluta dos átomos não é relevante, o que importa nessas circunstâncias é a posição relativa dos mesmos. Visando esse ganho vamos descrever a hamiltoniana não mais por Coordenadas cartesianas mas por Coordenadas de Jacobi que leva essa posição relativa em consideração. Essas coordenadas são definidas como



em que o vetor distância \vec{BC} é dado por $\vec{BC} = (Q_1, Q_2, Q_3)$ e o vetor distância \vec{A}

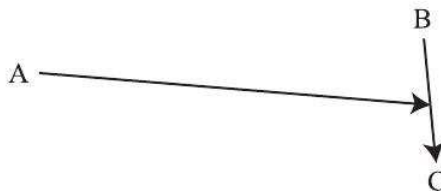


Figura 3.3: Desenho esquemático de uma reação [1].

por $\vec{A} = (Q_4, Q_5, Q_6)$. A, B, C são os átomos envolvidos e $BC(n, J)$ é uma molécula com número quântico de rotação e vibração definidos. Neste sistema a hamiltoniana tem a forma

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=7}^9 P_i^2 + E(Q_1, \dots, Q_6) \quad (3.94)$$

Em que μ_{BC} e $\mu_{A,BC}$ são as massas reduzidas das moléculas BC e do sistema A mais BC. As equações de movimento são

$$\dot{Q}_i = \frac{P_i}{\mu_{BC}}, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3.95a)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{P_i}{\mu_{A,BC}}, \quad (i = 4, 5, 6) \quad (3.95b)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{P_i}{M}, \quad (i = 7, 8, 9) \quad (3.95c)$$

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial E}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (3.95d)$$

$$\dot{P}_i = 0 \quad (i = 7, 8, 9) \quad (3.95e)$$

São 6N ou 18 equações diferenciais de 1^a ordem acopladas. As equações relacionadas ao Centro de massa (CM) tem solução trivial

$$Q_i(t) = Q_i(t_0) + \left(\frac{P_i(t_0)}{M} \right) t \quad \text{e} \quad P_i(t) = P_i(t_0) = cte, \quad i = 7, 8, 9.$$

As outras equações serão resolvidas por integração por um método numérico, mas para isso é necessário saber as posições e momentos iniciais.

Determinação das condições iniciais para o cálculo QCT

Para o CM temos liberdade de escolha, sendo assim faremos

$$P_i(t_0) = P_i^0 = 0 \quad Q(t_0) = Q_i = 0, \quad p/i = 7, 8, 9. \quad (3.96)$$

que mostra que

$$P_i(t) = 0 = P_i(t_0) \quad \text{e} \quad Q_i(t) = 0 = Q_i(t_0)$$

Um experimento típico tem uma grande distribuição de condições iniciais. Se a cada trajetória correremos um conjunto específico de coordenadas e momentos iniciais teremos um grande número de trajetórias para simular um experimento numa situação particular. Para obter tais condições iniciais vamos supor que v , a velocidade relativa de A com relação ao CM de BC, é bem conhecida, além de também conhecer os parâmetros ρ , b , θ , ϕ , η e χ mostrados na figura 3.4 além de (n, J) para BC. Do esquema na figura 3.4 as condições iniciais do movimento relativo entre A e BC

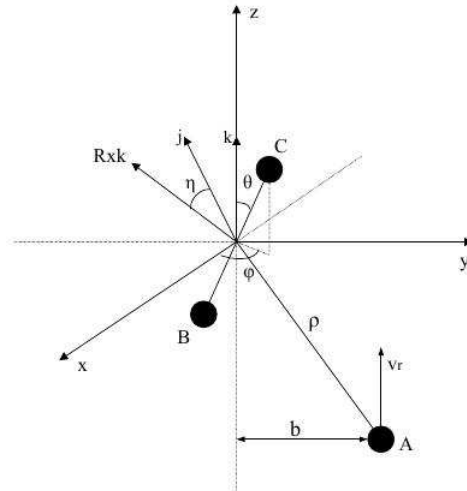


Figura 3.4: Esquema em que se observa a definição dos parâmetros ρ , b , θ , ϕ , η e χ retirado de livro [1].

(Q_4, Q_5, Q_6) e (P_4, P_5, P_6) são

$$Q_4^0 = 0, \quad P_4^0 = 0, \quad Q_5^0 = 0, \quad P_5^0 = 0, \quad Q_6^0 = -\sqrt{\rho^2 - b^2}, \quad P_6^0 = \mu_{A,BC} \quad v$$

Repare que como ρ é grande, a energia de interação inicial entre A e BC será pequena. Sejam agora as condições iniciais para BC, ou seja, para (Q_1, Q_2, Q_3) e (P_1, P_2, P_3) .

Uma forma de modelarmos uma molécula diatômica é por meio de um rotor rígido para sua energia rotacional e um oscilador harmônico para os níveis vibracionais. As variáveis aqui relevantes são os pontos de retorno do oscilador q_+ e q_- , e também a distância interatômica de BC dada por $q = \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2}$. Supondo que a energia do oscilador é igual ao potencial de BC temos

$$E_{vib} = V_{BC}(q) \quad (3.97)$$

no qual suporemos também que

$$V_{Morse}(q) = D[1 - e^{-b(q-q_{eq})}]^2 = V_{BC}(q) \quad (3.98)$$

Temos de (3.97) e (3.98) que:

$$q_- = q_{eq} - \frac{1}{b} \ln \left[1 + \sqrt{\frac{E_{vib}}{D}} \right] \quad e \quad q_+ = q_{eq} - \frac{1}{b} \ln \left[1 - \sqrt{\frac{E_{vib}}{D}} \right] \quad (3.99)$$

em que q_{eq} é distância de equilíbrio interatômica. O nível de energia vibracional para um potencial de Morse tem a forma

$$E_n = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad n = 0, 1, \dots \quad (3.100)$$

com $\omega = \sqrt{2\frac{Db^2}{\mu_{BC}}}$ e $x_e = \sqrt{\frac{b^2\hbar^2}{8D\mu_{BC}}}$. A implementação do método passa, como já mencionado, pela obtenção das condições iniciais (vibracionais e rotacionais) da molécula BC. Isto é feito escolhendo um número aleatório ϖ que varia de 0 a 1. Se $\varpi < 0,5$, começamos com q_- se maior ou igual nos começamos com q_+ . No que tange à energia rotacional de BC teremos que se BC estiver no estado J sua energia cinética será dada por

$$\frac{P_{rot}^2}{2\mu_{BC}} = \hbar^2 J(J+1) \frac{1}{2\mu_{BC}q_{\pm}^2}, \quad (J = 0, 1, \dots) \quad (3.101)$$

e a magnitude de p_{rot} é dada por

$$p_{rot} = \frac{\hbar}{q_{\pm}} \sqrt{J(J+1)} \equiv \frac{\dot{j}_r}{q_{\pm}} \quad (3.102)$$

Falta-nos agora definir dois conjuntos de ângulos, começando pelos ângulos esféricos θ e ϕ . Usando a conversão entre coordenadas cartesianas e esféricas teremos

$$Q_1'' = q_{\pm} \sin \theta \cos \phi \quad (3.103a)$$

$$Q_2'' = q_{\pm} \sin \theta \sin \phi \quad (3.103b)$$

$$Q_3'' = q_{\pm} \cos \theta \quad (3.103c)$$

Por último temos os ângulos de Euler θ , ϕ e η , que vão descrever os estados rotacionais, basicamente os ângulos de rotação de \vec{J} . Teremos

$$P_1'' = \frac{\dot{j}_r}{q_{\pm}} [\sin \theta \cos \eta - \cos \theta \cos \phi \sin \eta] \quad (3.104a)$$

$$P_2'' = -\frac{\dot{j}_r}{q_{\pm}} [\cos \theta \cos \eta + \cos \theta \sin \phi \sin \eta] \quad (3.104b)$$

$$P_3'' = \frac{\dot{j}_r}{q_{\pm}} \sin \theta \sin \eta \quad (3.104c)$$

Da amostragem das condições iniciais, como θ , ϕ , η , ϖ e b não podem ser controlados, temos que fazer uma média sobre esses parâmetros. Assumimos que podemos controlar b , v e (n, J) . Assim, o valor do experimento é uma média sobre θ , ϕ , η , ϖ . Suporemos também que todas as orientações de BC, que estão restritas a um espaço angular $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ e $0 \leq \eta \leq 2\pi$, são igualmente prováveis [1]. Assim podemos afirmar que a média

$$\langle P_R(b, v, n, J) \rangle = \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\varpi=0}^{2\pi} P_R(b, \theta, \phi, \eta, \varpi | v, n, J) \sin \theta d\theta d\phi d\eta d\varpi \quad (3.105)$$

pode ser obtida usando o Método de Monte Carlo (referência [1]), sendo zero se a reação não ocorreu e um quando a reação ocorre. E assim podemos escrever

$$\langle P_R(b, v, n, J) \rangle = \frac{N_R(b; v, n, J)}{N(b; v, n, J)} \quad (3.106)$$

em que N é o número total de trajetórias e N_R é o número de trajetórias conduzidas ao resultado desejado.

Análise dos resultados da trajetória

Novamente usaremos as Coordenadas de Jacobi para montar novas coordenadas que não dependam da distância B-C. Da transformação:

$$Q' = BQ \quad (3.107a)$$

$$P' = [B^T]^{-1}P \quad (3.107b)$$

As equações de movimento estão em (P, Q) e queremos colocá-las no estado de produto (P', Q') . Após a transformação teremos várias trajetórias para cada canal de reação, e por meio de (3.106) podemos encontrar P_R para a reação de interesse. Por conta da natureza estatística de P_R é necessário calcularmos milhares de trajetórias para que possamos garantir um baixo erro estatístico. Outro obstáculo para encontrarmos P_R está na dificuldade de especificarmos b , que deve ser otimizado para cada canal específico. Precisamos saber agora os estados de rotação e vibração dos produtos. Para isso devemos saber quem são

$$q_{\pm}, P'_i \text{ e } Q_i \quad p/i = 1, 2, 3.$$

No ponto de retorno toda a energia cinética é rotacional e podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^3 P_i'^2 = \hbar^2 J(J+1) \frac{1}{q_{\pm}^2} \quad (3.108)$$

E para a energia vibracional,

$$E_{vib} = V_{AB}(q'_{\pm}) \quad (3.109)$$

Usando a Aproximação semiclássica de Bohr-Sommerfeld para a quantização da fase de uma molécula diatômica não rotacionada temos:

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) h = 2 \int_{q'_-}^{q'_+} p dq = 2 \int_{q'_-}^{q'_+} \sqrt{2\mu_{AB}[E_{vib} - V_{AB}(q)]} dq \quad (3.110)$$

Conhecemos então o estado quântico dos produtos, e somos então capazes de determinar se uma dada trajetória atingiu ou não o canal de interesse. Isto é importante porque, uma vez optado pelo método Monte Carlo, pode-se mostrar [1] que a secção de choque relaciona-se com as trajetórias calculadas da seguinte forma

$$\sigma_R(v, n, J) = \pi b_{max}^2 \frac{N_R(b; v, n, J)}{N(b; v, n, J)}$$

e assim podemos encontrar σ_R e conseqüentemente $k(T)$ usando (3.76) ou (3.78).

3.6.4 Teoria do estado de transição (TST)

A Teoria do estado de transição (do inglês TST) é uma generalização da teoria da taxa absoluta, e o objetivo nesta seção é fundamentar todos os passos que levam à dedução da Equação de Eyring. O objetivo da TST é calcular a constante de velocidade da reação, que para a teoria será uma taxa de cruzamento. Nas seções iniciais da dissertação em que tratamos uma reação química como um balanço energético (ver figura 2.1) um fluxo da energia das partículas tendia ao estado de produto por causa da diferença de potencial entre os estados. Porém na TST não existe a preocupação explícita sobre como se alcança o estado de produto como há na teoria QCT, e para se realizar um cálculo TST é necessário conhecer três regiões da figura 2.1: a região de reagentes, a região do estado de transição ou complexo ativado e a região de produto. Logo, conhecidas essas três regiões, com algumas considerações da Física

estatística é possível calcular a constante de reação como veremos a seguir.

Hipóteses

A primeira hipótese é a de equilíbrio, que determina que *Os reagentes estão em equilíbrio com o estado de transição* [37]. Outra hipótese é a existência do ponto de não retorno (PNR). Basicamente é um ponto localizado na região do estado de transição em que se assume que as moléculas de reagentes que chegaram a este ponto inevitavelmente se tornarão produtos. Em linhas gerais a TST assume, assim como a QCT, que os reagentes tornam-se produtos por meio de colisões, e determina que as trajetórias que alcançam o ponto de não retorno acabam por se tornar produtos. Porém, diferentemente da QCT, não há necessidade de especificarmos detalhes sobre o desenvolvimento dessas trajetórias, o que importa é o conhecimento das regiões da figura 2.1, as suposições do equilíbrio e da existência do PNR. De fato ficará evidente que nenhum atributo colisional é considerado no desenvolvimento da TST. Uma consequência importante da suposição do equilíbrio será que todos os estados quânticos do estado de transição devem ser equiprováveis, o que implica em termos, várias formas de particionar a energia total. Essa por sua vez é dividida entre os graus de liberdade internos do estado de transição e o movimento translacional, relacionado com a formação de produtos; logo, muita energia translacional implica em muita velocidade ao longo da coordenada de reação, que por sua vez significa que as trajetórias através do estado de transição serão rápidas. Em contrapartida, se tivermos um acúmulo de energia em outro tipo de energia teremos trajetórias mais lentas. Por consequência o método demanda conhecimento sobre como a energia total está particionada no estado de transição para calcular a constante de reação.

Cálculo da taxa de reação

Queremos primeiramente obter uma expressão para k para uma dada reação química que ocorre com uma energia total E [37]. O primeiro passo seria entender

como a energia E está particionada. Seja então a figura 3.5 abaixo em que E_0 é

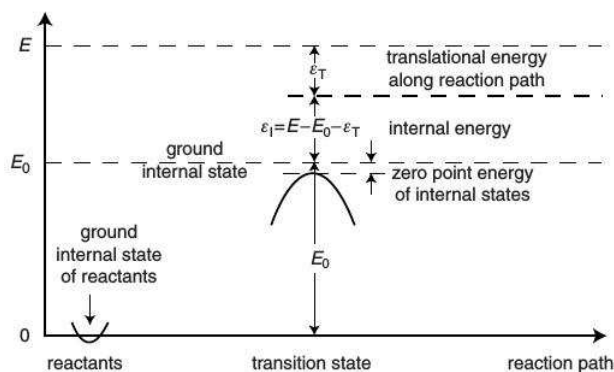


Figura 3.5: Gráfico da energia em função do caminho de reação, retirado de livro [37].

a energia de ativação, medida a partir do estado fundamental dos reagentes, E é a energia total, medida a partir do nível zero dos reagentes e ϵ_T é a energia translacional ao longo do caminho reativo. A energia acessível $E - E_0$ deverá ser distribuída entre ϵ_I , referente aos graus internos de liberdade, e ϵ_T . Logo podemos escrever:

$$E - E_0 = \epsilon_T + \epsilon_I$$

Uma vez entendido os elementos energéticos do sistema, vamos dividir em duas etapas o cálculo de k [37]. A primeira é calcular a taxa de cruzamento do ponto de não retorno ao longo da coordenada de reação q , *i. e.*, estamos interessados em saber o número de estados que conseguem chegar no PNR. Para isso vamos considerar um ensemble de estados de transição, cada um com energia translacional num intervalo $[\epsilon_T, \epsilon_T + d\epsilon_T]$, e vamos especificar ϵ_T explorando sua relação com o momento linear ao longo de q . Seja $v^\dagger = \dot{q}$ a velocidade linear e $p^\dagger = m^\dagger v^\dagger = (2m^\dagger \epsilon_T)^{1/2}$ o momento linear ao longo de q , aonde \dagger indica que a propriedade é do estado de transição, e seja m^\dagger a massa apropriada para o sistema transladando em uma dimensão (1D) ao

longo de q . O intervalo de ε_T pode ser escrito em termos de p^\dagger da seguinte forma

$$d\varepsilon_T = \frac{p^\dagger}{m^\dagger} dp^\dagger = v^\dagger dp^\dagger \quad (3.111)$$

uma vez que $p^\dagger = m^\dagger v^\dagger = \sqrt{2m^\dagger \varepsilon_T}$. A Eq. (3.111) associa propriedades dinâmicas dos sistemas que atingem o PNR com sua energia translacional. Precisamos agora saber quantos são esses estados que atingem o PNR, e começamos por definir dN^\dagger , o número de estados que atingem o PNR por unidade de comprimento. Podemos fazer uma contagem correta do ponto de vista quântico se assumirmos que esses sistemas se movem como partículas livres governados por uma onda de de Broglie com comprimento de onda λ em uma região de comprimento L . Assim, para n estados quânticos o número de sistemas deve ser $n\lambda = L$. Como λ e o momento linear se relacionam segundo a fórmula de de Broglie, essa última relação pode ser reescrita como $p = nh/L$, aonde h é a constante de Planck. Dessa forma o número de estados por unidade de comprimento será $n/L = p/h$, e no intervalo dn teremos $dN^\dagger = dp^\dagger/h$ número de estados por unidade de comprimento com energia disponível para cruzar o PNR. Logo, a taxa de cruzamento dr^\dagger do PNR é

$$dr^\dagger = v^\dagger dN^\dagger = v^\dagger \frac{dp^\dagger}{h} = \frac{d\varepsilon_T}{h} \quad (3.112)$$

Perceba que a taxa de cruzamento por unidade de energia translacional é universal

$$dr^\dagger = \frac{1}{h}$$

e que até agora foi assumido apenas a existência do PNR. Dado que a energia total E pode ser particionada de muitas formas entre ε_I e ε_T , que todos esses particionamentos são igualmente prováveis na situação de equilíbrio e que o estado interno do estado de transição contribui com $d\varepsilon_T/h$ para a taxa de passagem, quando a energia total está no intervalo E a $E + dE$ a taxa total de passagem será a soma sobre todos

os estados internos de todas as taxas de cruzamentos

$$\sum_{\text{estados internos}} dr^{\ddagger} = \sum_{\text{estados internos}} \frac{d\varepsilon_T}{h} = \sum_{\text{estados internos}} \frac{dE}{h} = \frac{dE}{h} \sum_{\text{estados internos}} 1 = \frac{dE}{h} N^{\ddagger}(E - E_0) \quad (3.113)$$

A soma sobre todos os estados internos da supermolécula cuja energia ε_I está num intervalo permitido de 0 a $E - E_0$ em que para um ε_I nós temos $d\varepsilon_T = dE$. Consequentemente a taxa de cruzamento é determinada por:

$$dr^{\ddagger} = \frac{dE}{h} N^{\ddagger}(E - E_0)$$

em que $N^{\ddagger}(E - E_0)$ é o número de estados internos no estado de transição cuja energia ε_I está no intervalo $0 \leq \varepsilon_I \leq E - E_0$.³ A taxa calculada anteriormente é fundamental para o entendimento da TST. Juntamente com a expressão 3.113 sintetiza a teoria pois temos nesta expressão que o problema de dinâmica torna-se um problema de contagem. Pois até o momento não foi necessário fazer qualquer menção a um processo colisional. Outro fato que podemos observar nesta mesma equação é que necessitamos do conhecimento da estrutura do estado de transição, pois precisamos contar quantos estados internos estão no intervalo de energia permitido. Definiremos agora uma grandeza chamada taxa acumulativa de cruzamento da barreira⁴

$$Y(E) = \frac{1}{h} N^{\ddagger}(E - E_0) \quad (3.114)$$

A partir dessa taxa acumulativa podemos definir a taxa de reação diferencial $k(E)$ tão importante para calcularmos $k(T)$. $k(E)$ pode ser encontrada dividindo a taxa acumulativa pela concentração de reagentes, em que a concentração é a densidade de estados. Logo

$$k(E) = \frac{N^{\ddagger}(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad (3.115)$$

³O sinal \ddagger representa a soma dada em 3.113 ou seja, pegamos todos os estados internos.

⁴Taxa acumulativa por unidade de energia.

e portanto

$$k(E)\rho(E) = \frac{N^\ddagger(E - E_0)}{h} = Y(E) \quad (3.116)$$

No momento convém observar que a taxa de reação diferencial não requer uma aproximação da configuração de não retorno e pode ser derivada na mais completa generalidade. Tal generalidade permite escrever a taxa para reagentes térmicos como uma média da taxa para os estados internos dos reagentes como na Eq. (3.115).

Transformação de $k(E)$ para $k(T)$

O objetivo desta seção é encontrar uma expressão para $k(T)$ ou seja, retirar a dependência da energia da constante de reação. Como veremos a seguir essa será a equação de Eyring. Para isso notamos que quando os reagentes estão em equilíbrio térmico a expressão geral para a taxa de reação pode ser escrita como [37]:

$$k(T) = Q^{-1} \int_0^\infty Y(E)e^{-\beta E} dE \quad (3.117)$$

em que $\beta = 1/k_B T$. Observando com atenção o produto $Y(E)e^{-\beta E}$ podemos concluir que ele basicamente contabiliza quem está virando produto e com que energia. A integral em dE significa que está ocorrendo uma soma em todos esses elementos que estão virando produtos num intervalo de energia cujo valor máximo é E . Já Q é a função partição dos reagentes que, é dada por [37]

$$Q \equiv \int_0^\infty \rho(E)e^{-\beta E} dE \quad (3.118)$$

Logo a Eq. (3.117) é uma média ponderada pela taxa acumulativa. Como pela Eq. (3.116) vale a relação $Y(E) = k(E)\rho(E)$ temos

$$k(T) = Q^{-1} \int_0^\infty k(E)\rho(E)e^{-\beta E} dE \quad (3.119)$$

Temos em TST que

$$hY(E) = N^\ddagger(E - E_0) = N^\ddagger(E') \quad (3.120)$$

Em que E_0 é o limite de energia e $E' = E - E_0$. Novamente recorremos ao conceito de densidade de estados, em que usaremos neste momento a densidade $\rho^\ddagger(E')$ que é a densidade dos estados internos no estado de transição

$$\frac{d[hY(E)]}{dE} = \frac{dN^\ddagger(E')}{dE} \equiv \rho^\ddagger(E')$$

Integrando por partes a expressão 3.117 temos

$$k(T) = (Q\beta)^{-1} [Y(E)e^{-\beta E}] \Big|_0^\infty - (Q\beta)^{-1} \int_0^\infty e^{-\beta E} \frac{dY(E)}{dE} dE$$

De 3.120 temos

$$h \frac{dY(E)}{dE} = \frac{dN^\ddagger}{dE} \Rightarrow \frac{dY(E)}{dE} = \frac{1}{h} \frac{d[N^\ddagger(E')]}{dE'}$$

Substituindo temos

$$k(T) = -\frac{(Q\beta)^{-1}}{h} \int_0^\infty e^{-\beta E} \frac{d[N^\ddagger(E')]}{dE'} dE'$$

Substituindo β temos

$$k(T) = \frac{k_B T}{Qh} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{dN^\ddagger(E')}{dE'} dE'$$

Podemos colocar todo o integrando em função de E' já que $E = E_0 + E'$ e então

$$k(T) = \frac{k_B T}{Qh} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right) \frac{dN^\ddagger(E')}{dE'} dE'$$

Mas novamente de 3.120 teremos

$$\frac{dN^\ddagger(E')}{dE'} = \rho^\ddagger(E')$$

e então

$$k(T) = \frac{k_B T}{Qh} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \int_0^\infty e^{-\frac{E'}{k_B T}} \rho^\ddagger(E') dE'$$

Mas novamente temos da equação (3.118) que

$$Q^\ddagger \equiv \int_0^\infty e^{-\frac{E'}{k_B T}} \rho^\ddagger(E') dE'$$

em que Q^\ddagger será a função partição do estado de transição. Logo podemos reescrever a expressão acima da seguinte forma:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (3.121)$$

que é a Equação de Eyring anteriormente discutida. Esta equação como podemos perceber só tem dependência em T .

Capítulo 4

Resultados

O método QCT é uma poderosa abordagem semiclássica que permite a extração de resultados dinâmicos a partir do estudo do movimento nuclear. Uma extensão do método QCT que demonstra sua imensa flexibilidade é o método *Trajectory Surface Hopping* (TSH) [38] que, assim como o método QCT, também trata do movimento nuclear de forma semiclássica mas que permite o estudo do movimento nuclear em mais de uma SEP simultaneamente. Fenômenos que tem essa característica são chamados de não adiabáticos ou diabáticos, e alguns exemplos são: transferência de energia eletrônica, transferência de carga e misturas de excitações eletrônicas. Muito da solução de um problema não adiabático passa pela solução de um problema adiabático. Ou seja, para resolver o primeiro precisamos descrever o segundo. O problema adiabático já foi discutido na dissertação na secção 3.6.3. No caso geral, aonde consideramos todos os acoplamentos existentes, após introdução da expansão de Born-Huang as equações acopladas assumirão a forma

$$[T_R + T_i'' + U_{ii} - \varepsilon]\chi_i = - \sum_{i' \neq i} [T_{i'i} + T_{i'i}'' + U_{ii}]\chi_{i'} \quad (4.1)$$

em que

$$T_{i'i} = \sum_{M=1}^{N-1} \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu_M} \right) \langle \psi_i | \nabla_M \psi_i \rangle \nabla_M \quad \text{e} \quad T''_{i'i} = \sum_{M=1}^{N-1} \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu_M} \right) \langle \psi_i | \nabla_M^2 \psi_i \rangle \quad (4.2)$$

em que os brackets denotam integração somente em \vec{r} e $U_{ii}(\vec{R})$ é o elemento diagonal, *i. e.*, $U_{ii} \equiv U_{ii}^{el} = \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_i \rangle$ são as superfícies de energia potencial efetivas que governam o movimento nuclear. Já os termos $T_{i'i}$ e $T''_{i'i}$ são responsáveis pelas interações não adiabáticas [38]. Essas interações se manifestam na topologia das superfícies como intersecções cônicas ou cruzamentos evitados, conforme ilustrado na figura 4.1.

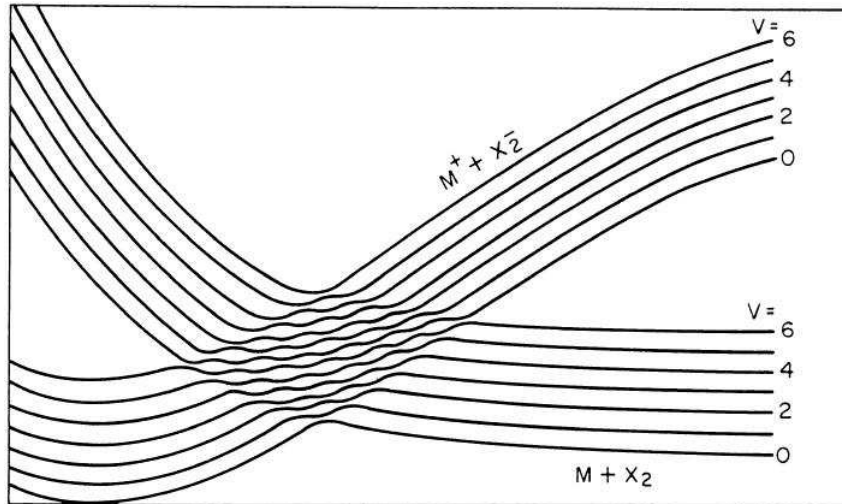


Figura 4.1: Exemplo de vários cruzamentos evitados, retirado de livro [38].

E no caso da própria superfície usada nos cálculos figura 4.2 No formalismo esses termos produzem o acoplamento nas Eqs. (4.1), o que as torna de difícil solução. No método TSH, qualquer que seja o método de escolha para o tratamento dessas equações, os termos de acoplamento nas Eqs. (4.2) são levado em consideração de tal forma que sua intensidade determina se uma dada trajetória muda ou se mantém na superfície na qual está ao alcançar uma região aonde o acoplamento não adiabático é intenso. E essa mudança de superfície naturalmente irá influir diretamente nas

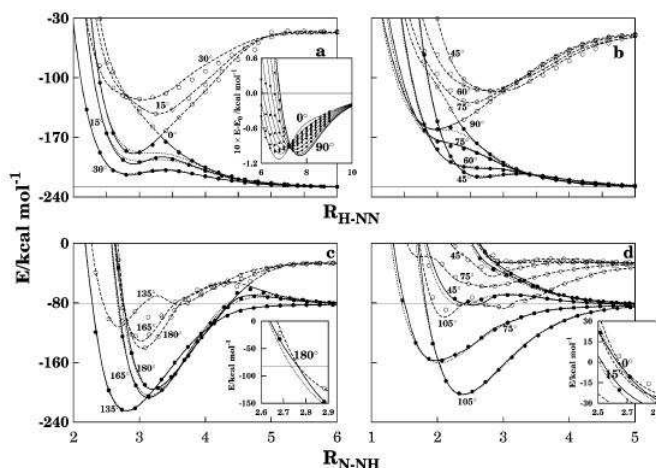
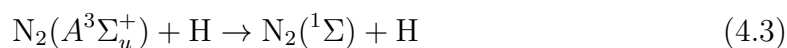


Figura 4.2: Cruzamento evitado real e perfis da superfície utilizada, retirado de referência [35].

propriedades dos produtos do processo dinâmico.

Cálculos

Aplicamos o método TSH no sistema de interesse atmosférico HN_2 , que tem sido muito estudado nos últimos anos [39–41] por ser um produto importante da reação [42] $\text{NH}_2 + \text{NO}$. O trabalho consistiu no cálculo QCT/TSH para a reação



que por sua vez envolve tanto o estado fundamental $\text{HN}_2(1^2A')$ quanto seu primeiro estado excitado $\text{HN}_2(1^2A')$. Os cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional VENUS96 [43], que é código computacional escrito em fortran 77 por Hase e colaboradores cuja confiabilidade já é estabelecida na literatura. Utilizou-se uma versão modificada que permite tanto o cálculo QCT com mais de uma PES simultaneamente quanto também o *hopping* entre elas. A tabela 4.1 mostra os valores otimizados do parâmetro de impacto para cada temperatura estudada, junto aos respectivos valores da constante de velocidade e desvio.

Tabela 4.1: Tabela com valores de Temperaturas, $k(T)$, $\Delta k(T)$, b e do número de trajetórias.

Tabela com os valores usados nos cálculos				
Temperaturas ^a	$k(T)$ ^b	$\Delta k(T)$ ^b	b ^c	Num Traj
100	0,85269484E-09	0,11496196E-10	7,2	10000
150	0,93633970E-09	0,13706035E-10	7,2	10000
200	0,95411283E-09	0,15269542E-10	7,2	10000
298	0,98481952E-09	0,16350893E-10	6,8	10000
400	0,10383050E-08	0,19073335E-10	7,0	10000
450	0,10701710E-08	0,19287107E-10	6,8	10000
500	0,11114077E-08	0,19837465E-10	6,7	10000
550	0,10968567E-08	0,20368480E-10	6,7	10000
600	0,10903165E-08	0,21295075E-10	6,8	10000
700	0,11691649E-08	0,18382550E-10	6,7	15000
800	0,11671131E-08	0,19158715E-10	6,7	15000
900	0,11831235E-08	0,19236204E-10	6,5	15000
1000	0,12450576E-08	0,20264180E-10	6,5	15000
1500	0,12752708E-08	0,22299844E-10	6,3	10000
2000	0,13639854E-08	0,34630235E-10	7,0	10000

a) em Kelvin; b) em $\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ c) em cm

As figuras 4.3 e 4.4 mostram o comportamento da constante de reação em função da temperatura, junto com seu ajuste a uma expressão de Arrhenius. A figura mostra, para efeitos de comparação, os dados experimentais de referência [44–47]. Apesar de tratar-se de resultados que neste momento ainda estão em análise, é flagrante na figura 4.3 uma aparente discrepância entre os dados experimentais disponíveis e os dados teóricos aqui obtidos para 300 K. Essa é entretanto uma conhecida dificuldade do método empregado para a *hopping*, que é demasiadamente sensível à aproximação entre as superfícies, promovendo mudanças em demasia entre elas. Talvez mais importante é o ajuste suave, majoritariamente dentro das margens de erros dos nossos cálculos, das constantes de velocidade à expressão de Arrhenius.

Essa concordância é ainda mais visível na figura 4.4, em que os resultados estão colocados em escala logarítmica. Isso mostra que a reação estudada, apesar de não ser uma reação elementar por envolver múltiplos canais e PESs, se comporta no final como se fosse uma reação elementar.

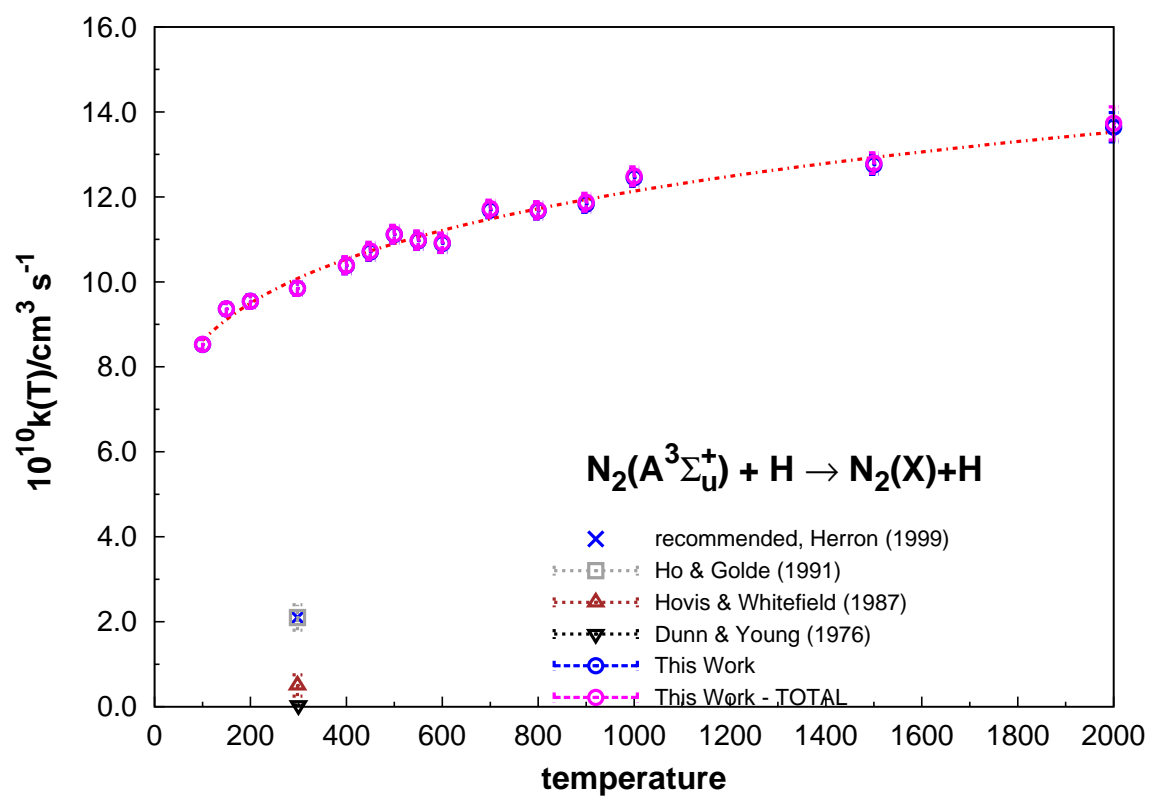


Figura 4.3: Gráfico da variação da constante de reação pela temperatura

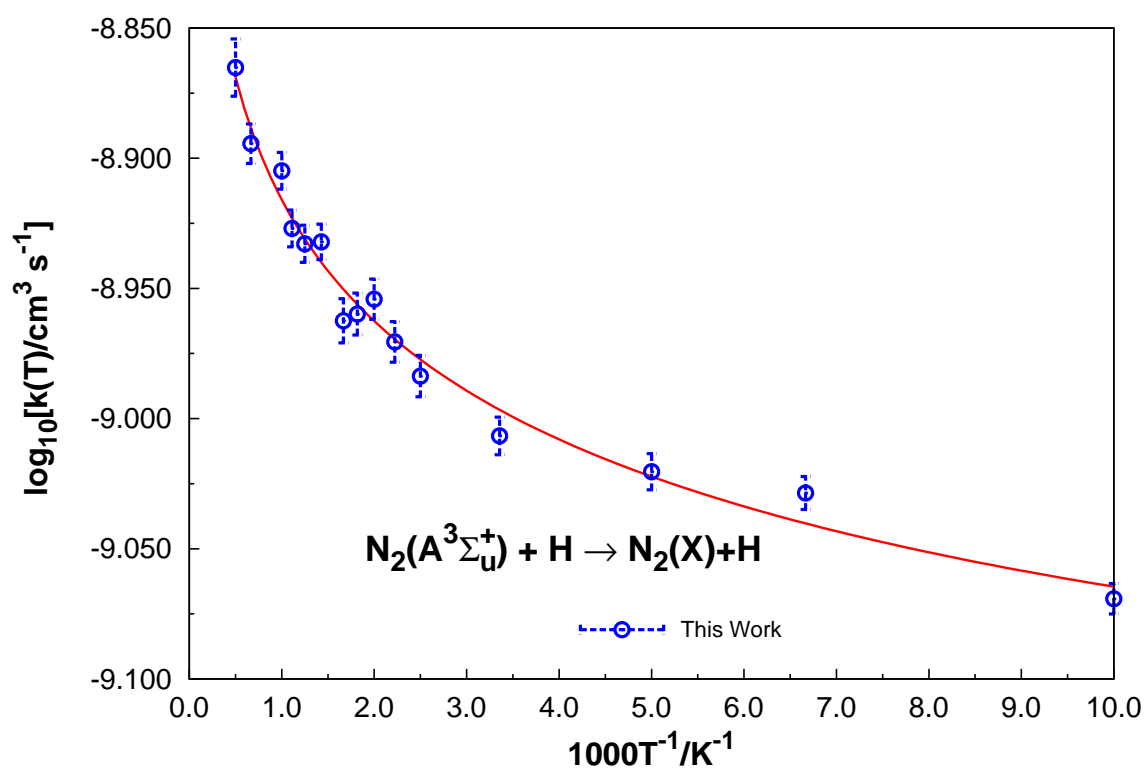


Figura 4.4: Gráfico da variação da constante de reação pela temperatura em escala logarítmica

Capítulo 5

Conclusão

Essa dissertação compreende uma generosa revisão bibliográfica sobre o tema dinâmica molecular em fase gasosa para sistemas de interesse atmosférico. São abordados desde os aspectos macroscópicos mais relevantes aos aspectos microscópicos, sempre com rigor físico e conceitual. O resultado é um material acessível tanto a estudantes de graduação interessados no estudo desse tema quanto também a futuros estudantes de pós-graduação que irão trabalhar com esse tema dentro do Grupo de Química Quântica do PPGFIS/UFES. Quanto aos aspectos originais do trabalho, conforme discutido no último capítulo, há estudos em andamento para o sistema molecular de interesse atmosférico $\text{HN}_2(^2A')$ que já forneceram uma gama considerável de resultados a cerca da reação $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2(^1\Sigma) + \text{H}$, e esses resultados estão sendo no momento analisados.

Dentro dos planos futuros pensamos em dar continuidade ao trabalho em andamento do HN_2 , além de buscarmos o aprofundamento nas teorias semiclássicas. Uma outra meta futura é fazer cálculos em TST que não foram feitos no presente texto. E possivelmente a médio e longo prazo estudar metodologias de dinâmica quântica.

Capítulo 6

Apêndice A

Neste apêndice iremos dar a justificativa [25] da equação (3.9).

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N'_A N'_B$$

Em que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$. Essa fórmula foi deduzida usando um modelo muito familiar à cinética química que é o modelo de gás ideal. Tal modelo tem uma série de hipóteses que o estrutura [25], são elas:

- As moléculas são tratadas como esferas rígidas, isso significa dizer sem graus de liberdade internos;
- Somente a distância centro a centro que resulta choque, em outras palavras só existem colisões frontais;
- O gás é constituído por moléculas de massa m em movimento aleatório incessante;
- O tamanho das moléculas é desprezível. O diâmetro molecular é menor que a distância média percorrida entre duas colisões consecutivas;
- A interação entre as moléculas só ocorre nas colisões que não são frequentes;

- A única contribuição para a energia dos gases provém das energias cinéticas das moléculas.

Nosso primeiro objetivo será encontrar uma expressão genérica para a Frequência de colisão (Z), depois especificaremos cada termo. Com esse intuito vamos fazer os seguintes apontamentos sobre a colisão das moléculas: consideraremos a molécula projétil reduzida a um ponto em seu centro e a molécula alvo ocupando toda a esfera de exclusão, de raio d . E vamos supor também que as colisões ocorrem numa caixa com dimensão L , L e Δx em que Δx é tal que as moléculas alvo não se escondam uma atrás da outra [25]. Tal como a figura 6.1 abaixo:

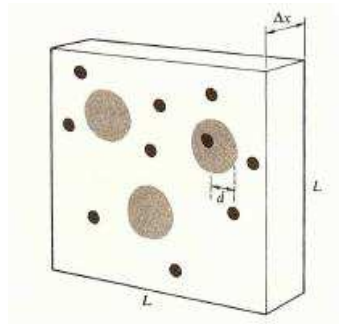


Figura 6.1: Esquema de uma caixa de dimensões L, L e Δx , retirado de livro [25].

Seja a razão do número de choques, ΔN , para o número total de moléculas N ser igual a razão da área apresentada pelas moléculas alvo para a área total apresentada pela camada, o que significa dizer:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\text{área do alvo}}{\text{área total}} \quad (6.1)$$

A área σ de uma molécula alvo é a área de um círculo de raio d , o raio de exclusão.

$$\sigma = \pi d^2 \quad (6.2)$$

A expressão acima é chamada de seção de choque microscópica de uma molécula. A

área total do alvo é dada por:

$$n\sigma L^2 \Delta x = \text{área total do alvo} \quad (6.3)$$

E a área total da camada é L^2 , assim de (6.1) temos:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{n\sigma L^2 \Delta x}{L^2} = n\sigma \Delta x \quad (6.4)$$

Sendo que $n\sigma$ é a chamada seção de choque macroscópica da molécula, $[m^{-1}]$. E se fizéssemos ΔN não como o número de choques mas sim como o decréscimo no número N , podemos escrever:

$$\Delta N = -N n\sigma \Delta x \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta N}{N} = -n\sigma \Delta x \quad (6.5)$$

N decresce discretamente nos choques moleculares, mas se N for muito grande podemos considerá-lo uma função contínua de x e escrever:

$$\frac{dN}{N} = -n\sigma dx \quad (6.6)$$

Então integrando,

$$\ln N = -n\sigma x + cte \quad (6.7)$$

E se $N = N_0$ quando $x = 0$ e aplicando exponencial nos dois lados temos,

$$N = N_0 \exp(-n\sigma x) \quad (6.8)$$

Como $\frac{\Delta N}{N} = n\sigma \Delta x$ obtemos,

$$\Delta N = N_0 n\sigma \exp(-n\sigma x) \Delta x \quad (6.9)$$

Temos assim que N é o número de moléculas que sofre a primeira colisão após percorrer uma distância entre x e $x + \delta x$. O próximo passo então é calcular o caminho médio percorrido por um grupo de N_0 moléculas antes de sofrer a primeira colisão que é o chamado livre caminho médio l . Para isso multiplicaremos por x o número de partículas ΔN que percorre x antes de colidir e dividiremos esse resultado pelo número total N_0 . E substituindo a soma por uma integração teremos:

$$l = \frac{\sum x \Delta N}{N_0} = n\sigma \int_0^{\infty} x \exp(-n\sigma x) dx = \frac{1}{n\sigma} \quad (6.10)$$

A frequência de colisão será definida portanto como sendo o número de colisões por unidade de tempo sofridas por molécula. Em um intervalo de tempo Δt , uma molécula percorre $\bar{v}\Delta t$ assim o número médio de choques que realiza neste tempo é:

$$\frac{\bar{v}\Delta t}{l}$$

E assim:

$$Z = \frac{\bar{v}}{l} = \bar{v}n\sigma \quad (6.11)$$

O livre tempo médio τ que é o tempo médio entre choques é o inverso de Z , logo:

$$\tau = \frac{1}{Z} = \frac{l}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}n\sigma} \quad (6.12)$$

Como podemos ver em (6.11) ainda não encontramos a expressão que desejamos, para isso devemos especificar quem é \bar{v} . Para tanto devemos ir ainda mais fundo no modelo cinético dos gases.

6.1 Distribuição de Maxwell das velocidades

Num gás real as velocidades das moléculas cobrem um amplo intervalo e as colisões entre elas redistribuem continuamente essas velocidades entre as mesmas. O

que significa que suas velocidades mudam continuamente conforme se chocam, que gera uma grande aleatoriedade sobre suas velocidades [26].

A fração de moléculas com velocidades no intervalo entre v e $v + dv$ é proporcional a amplitude do intervalo e se escreve como $f(v)dv$ em que $f(v)$ é denominada distribuição de velocidades. A forma precisa de f para um gás a uma temperatura T é dada por:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (6.13)$$

A Distribuição de velocidade de Maxwell é entendida como a fração no intervalo de v_1 a v_2 é dado por:

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \quad (6.14)$$

Justificativa da Distribuição de Maxwell

Da Distribuição de Boltzmann que a fração de moléculas com as componentes da velocidade v_x, v_y e v_z é proporcional a uma função exponencial da sua energia cinética, E_k que é dada por [26]:

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (6.15)$$

Lembre que,

$$f = \lambda e^{-\frac{E_k}{k_B T}}$$

E

$$a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$$

E portanto,

$$f = \lambda e^{-\frac{E_k}{k_B T}} = \lambda e^{-\frac{1}{2}(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2)} = \lambda e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} \quad (6.16)$$

Em que λ é uma constante de proporcionalidade para uma dada T e $f dv_x dv_y dv_z$ é a fração de moléculas com velocidade no intervalo de velocidade de v_x a $v_x + dv_x$, de v_y a $v_y + dv_y$ e de v_z a $v_z + dv_z$. Observe que para cada eixo podemos escrever:

$$f = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (6.17)$$

E assim,

$$f(v_x) = \lambda^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (6.18)$$

O mesmo para y e z . Para determinar λ observamos que:

$$-\infty < v_x < \infty$$

E assim,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1 \quad (6.19)$$

Substituindo $f(v_x)$.

$$\lambda^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x = \lambda^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = 1$$

Em que,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

E portanto,

$$\lambda = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.20)$$

Em que M é a massa molar da molécula e dessa forma sabemos que:

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}} \quad (6.21)$$

A probabilidade de uma molécula ter a velocidade no intervalo v_x a $v_x + dv_x$, de v_y a $v_y + dv_y$ e de v_z a $v_z + dv_z$ é o produto das probabilidades individuais e portanto.

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (6.22)$$

Em que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. A probabilidade $f(v)dv$ de uma molécula ter o módulo da velocidade v no intervalo v e $v + dv$ independe da direção, é igual a soma das probabilidades de o vetor da velocidade estar com extremidade em qualquer dos elementos de volume $dv_xdv_ydv_z$ que formam uma casca esférica de raio v e espessura dv . A soma destes elementos de volume é o volume da casca esférica $4\pi vdv$. Portanto a probabilidade de que uma molécula esteja em um elemento de volume $dv_xdv_ydv_z$ a uma distância v da origem é dada por:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (6.23)$$

Segue um exemplo de cálculo de velocidade média para ilustrar a teoria discutida. Calcule a velocidade média das moléculas de N_2 no ar a 25°C [26] ?

O valor médio da velocidade é calculado pelo produto de cada velocidade pela fração de moléculas que tem esta mesma velocidade e depois pela soma de todos os produtos. Como as velocidades variam continuamente, a soma é uma integral.

Assim:

$$\bar{c} = \int_0^\infty v f(v) dv$$

E substituindo a Distribuição de Maxwell.

$$\bar{c} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} 2RT$$

$$\bar{c} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Em que usamos,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

Em síntese temos que a velocidade média das moléculas num gás é dada por:

$$\bar{v} = \bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ou} \quad \bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.24)$$

Se substituirmos (6.24) em (6.11) temos a equação (3.9).

Capítulo 7

Apêndice B

São dois os objetivos deste apêndice, o primeiro é fazer uma revisão breve e superficial de Física estatística. Dentro desta revisão buscou-se escrever as grandezas macroscópicas em termos da função partição ligando assim os aspectos macroscópicos e microscópicos. O segundo objetivo é escrever a constante de equilíbrio em termos das funções de partição dos elementos que compõem uma reação.

7.1 Revisão de Física Estatística

Perceba que conforme avançamos na Teoria das colisões ou em qualquer outra teoria sobre reações químicas, ficamos dependentes dos elementos da natureza microscópica da matéria. Por isso é aconselhável termos ideia de alguns conceitos da Física estatística, que são fundamentais no estudo microscópico de uma reação química.

Como não podemos descrever cada uma das partículas numa reação pois, em geral, estamos tratando uma centena de milhões de corpúsculos. Recorremos a estatística e usamos a noção de conjuntos, populações ou ensemble que podem ter certas características. São feitas algumas hipóteses sobre essas ensembles tais como:

As moléculas que formam esse ensemble são independentes, ou [26]:

$$E_T = \sum \varepsilon_i \quad (7.1)$$

ε_i : energia da molécula i . E todas as possibilidades de distribuição de energia são igualmente prováveis. Como consequência temos que a população dos estados dependem de um único parâmetro a temperatura.

7.1.1 Configurações e pesos estatísticos

Configuração instantânea é conjunto das populações n_0, n_1, \dots, n_N representado na forma:

$$N, 0, 0, \dots, 0_N \quad (7.2)$$

Ex.

$$N, 0, 0, \dots, 0_N \quad (\text{a})$$

$$N - 2, 2, 0, 0, 0, \dots, 0_N \quad (\text{b})$$

Em (a) temos que todas moléculas estão no estado fundamental e (b) temos 2 moléculas no 1^a estado excitado. Uma configuração geral pode ser alcançada de w formas diferentes, em que w é o peso estatístico da configuração ou apenas peso da configuração. O peso da configuração geral $N, 0, 0, \dots, 0_N$ é:

$$w = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots} \quad (7.3)$$

É conveniente nessas circunstâncias operar com logaritmo natural do peso estatístico ($\ln w$). Assim de (7.3).

$$\ln w = \ln N! - \sum_i^N \ln n_i$$

Usando a Aproximação de Stirling,

$$\ln w \approx N \ln N - \sum_i^N n_i \ln n_i \quad (7.4)$$

De posse da função partição molecular podemos reescrever todos potenciais termodinâmicos e equações de estado em termos da função partição. O que permite fazer uma ponte entre micro e macro.

7.1.2 Tipos de Função Partição

Segue abaixo uma lista de ensembles [26].

Ensemble Canônico: nesse caso temos sistemas fechados cujas elementos que o compõe estão em contato térmico e podem trocar energia, todos os elementos tem a mesma temperatura.

Ensemble Microcanônico: é constituído por sistemas que tem todos as mesmas energias, cada sistema individualmente, ou seja, eles estão isolados.

Ensemble Grande Canônico: nesse ensemble temos que os sistemas tem volume e temperatura iguais, mas os sistemas são abertos de modo que pode haver troca de massa entre eles. A composição pode ser variável, mas neste caso o potencial químico é o mesmo em todos eles. O fato é que para cada tipo podemos definir uma função partição molecular e reescrever as grandezas termodinâmicas de interesse:

A energia de Helmholtz

$$H - H(0) = k_B T \ln Q \quad (7.5)$$

Pressão (Equação de estado)

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (7.6)$$

Entalpia

$$H - H(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (7.7)$$

Energia de Gibbs

$$G - G(0) = -k_B T \ln Q + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (7.8)$$

Podemos ter:

$$Q = q^N \quad (7.9)$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (7.10)$$

Sendo (7.9) para moléculas independentes e distinguíveis e (7.10) se elas forem independentes e indistinguíveis.

7.1.3 A Função Partição molecular

Admitindo a independência entre os modos de movimento e a energia eletrônica, além de assumir também a Aproximação Born-Oppenheimer podemos escrever que a energia total de uma molécula é dada por:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^T + \varepsilon_i^R + \varepsilon_i^V + \varepsilon_i^E \quad (7.11)$$

Em que T : translação; R : rotação; V : vibração (modos de movimento); E : energia eletrônica. Sendo assim a função partição é escrita como:

$$\begin{aligned} q &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum e^{-\beta(\varepsilon_i^T + \varepsilon_j^R + \varepsilon_k^V + \varepsilon_l^E)} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l e^{-\beta \varepsilon_i^T + \beta \varepsilon_j^R + \beta \varepsilon_k^V + \beta \varepsilon_l^E} \\ q &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^T} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^R} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k^V} \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l^E} = q_i^T q_j^R q_k^V q_l^E \end{aligned} \quad (7.12)$$

Podemos portanto estudar cada contribuição separadamente. A contribuição da Translação:

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda = h \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{(2m\pi k_B T)^{\frac{1}{2}}} \quad (7.13)$$

A contribuição da rotação

$$q^R = \sum_J (2J + 1) e^{-\beta h C B J(J+1)} \quad (7.14)$$

Para temperaturas próximas a temperatura ambiente podemos aproximar q^R por: Rotores lineares: $q^R = \frac{k_B T}{h C B}$. E Rotores não-lineares: $q^R = \left(\frac{k_B T}{h C} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{A B C} \right)^{\frac{1}{2}}$. Para moléculas lineares simétricos temos:

$$q^R = \frac{k_B T}{2 h C B} = \frac{T}{2 \theta_R} \quad (7.15)$$

T : Temperatura rotacional característica e $\theta_R = \frac{h C B}{k_B}$. Ou para moléculas simétricas e não simétricas temos:

$$q^R = \frac{k_B T}{\sigma h C B} = \frac{T}{\sigma \theta_R} \quad (7.16)$$

σ : É o número de simetrias, que é o número de orientações indistinguíveis da molécula.

A contribuição vibracional

$$q^V = \sum e^{-\beta h \nu c \nu'} = \sum (e^{-\beta h \nu c})^{\nu'} \quad (7.17)$$

Podemos somar essa série de modo que obteremos:

$$q^V = \frac{1}{e^{-\beta h \nu c \nu'}} \quad (7.18)$$

Com,

$$e^x = 1 + x + \dots$$

Podemos reescrever (7.18),

$$q^V = \frac{1}{1 - (1 - \beta h c \nu' + \dots)} \quad (7.19)$$

Para ligações fracas em temperaturas altas,

$$q^V = \frac{1}{\beta h c \nu'} = \frac{k_B T}{h c \nu'} \quad (7.20)$$

Seja $\theta_V = \frac{h c \nu'}{k_B}$: temperatura vibracional característica. Podemos escrever:

$$q^V = \frac{T}{\theta_V}, \quad \text{p/ } T \gg \theta_V \quad (7.21)$$

Em que,

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h c \nu', \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

A contribuição eletrônica

$$q^E = \sum_{\text{níveis de } E} g_j e^{-\beta \epsilon_j} = 2 + 2e^{-\beta \epsilon} \quad (7.22)$$

No caso de uma molécula diatômica com estados eletrônicos excitados de energia altas e com $T \gg \theta_R$. Temos que a função de partição global é dado por:

$$q = g^\epsilon \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \left(\frac{T}{\sigma \theta_R} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{T}{\theta_V}}} \right) \quad (7.23)$$

Para sair das aproximações basta somar de fato as exponenciais [26].

A Distribuição de Boltzmann

As propriedades do sistema serão dadas pelas características da configuração dominante. Vamos encontrar esta configuração dominante procurando $n_{i's}$ que levam a um máximo de w (ou $\ln w$). As populações dos estados na configuração de maior

peso dependem da energia do estado, no limite estatístico clássico [26].

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} \quad (7.24)$$

Em que $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots$. Perceba que (7.24) só depende de β que é dado por:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (7.25)$$

T : Temperatura termodinâmica. Como dito anteriormente T é o único parâmetro. Um outro elemento muito importante na Física estatística é a função partição que é uma função que dá uma indicação sobre o número médio de estados que são termicamente acessíveis a uma molécula na temperatura do sistema. Em $T = 0$, somente o estado fundamental é acessível, em temperaturas muito elevadas praticamente todos os estados são acessíveis. Fazendo $p_i = n_i/N$ em (7.24) temos,

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \quad (7.26)$$

Em que p_i : fração de partição molecular e q : é a função de partição molecular.

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (7.27)$$

Ou de maneira mais geral.

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (7.28)$$

g : Degenerescência do estado. Temos que a "função partição" tem esse nome devido ao fato intuitivo dela repartir o número total de moléculas entre os estados disponíveis [26]. Em geral não obtemos uma expressão analítica para função partição devido a complexidade dos sistemas.

7.2 Cálculo da constante de reação em termos da função partição

Como mencionado anteriormente neste apêndice também escreveremos a Constante de equilíbrio em termos da função partição. Sendo assim seja a reação:



Temos que a constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(q_{C,m}^{\circ}/N_A)^c (q_{D,m}^{\circ}/N_A)^d}{(q_{A,m}^{\circ}/N_A)^a (q_{B,m}^{\circ}/N_A)^b} e^{-\Delta_r E_0/RT} \quad (7.29)$$

Em que q° é a função partição molar padrão a $p^{\circ} = 1\text{bar}$. Assumimos que para a espécie química J podemos escrever:

$$G_m^{\circ}(J) = G_m^{\circ}(J, 0) - RT \ln \frac{q_{J,m}^{\circ}}{N_A} \quad (7.30)$$

E que,

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K \quad \text{e} \quad q_m = \frac{q}{n}$$

O que iremos fazer é calcular $\Delta_r G^{\circ}$ para a reação acima e depois comparar com a outra expressão de $\Delta_r G^{\circ}$.

$$\Delta_r G^{\circ} = G_P^{\circ} - G_R^{\circ}$$

$$G_{P,m}^{\circ} = G_m^{\prime\circ}(C) + G_m^{\prime\circ}(D)$$

Com

$$G_m^{\prime\circ}(C) = cG_m^{\circ}(C)$$

O mesmo para as outras substâncias. Logo,

$$\Delta_r G^o = cG_m^o(C) + dG_m^o(D) - aG_m^o(A) - bG_m^o(B)$$

Da equação (7.30).

$$\begin{aligned} \Delta_r G^o &= c \left(G_m^o(C, 0) - RT \ln \frac{q_{C,m}^o}{N_A} \right) + d \left(G_m^o(D, 0) - RT \ln \frac{q_{D,m}^o}{N_A} \right) \\ &\quad - a \left(G_m^o(A, 0) - RT \ln \frac{q_{A,m}^o}{N_A} \right) - b \left(G_m^o(B, 0) - RT \ln \frac{q_{B,m}^o}{N_A} \right) \\ &= cG_m^o(C, 0) + dG_m^o(D, 0) - aG_m^o(A, 0) - bG_m^o(B, 0) \\ &\quad - cRT \ln \frac{q_{C,m}^o}{N_A} - dRT \ln \frac{q_{D,m}^o}{N_A} + aRT \ln \frac{q_{A,m}^o}{N_A} + bRT \ln \frac{q_{B,m}^o}{N_A} \end{aligned}$$

Uma vez que,

$$G(0) = U(0) \quad \text{e} \quad \text{assim} \quad G_m^o(J, 0) = U_m^o(J, 0)$$

Definimos,

$$\Delta_r E_0 = cU_m^o(C, 0) + dU_m^o(D, 0) - aU_m^o(A, 0) - bU_m^o(B, 0)$$

A energia interna da reação em $T = 0$. Logo,

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r E_0 - RT \left(c \ln \frac{q_{C,m}^o}{N_A} + d \ln \frac{q_{D,m}^o}{N_A} - a \ln \frac{q_{A,m}^o}{N_A} - b \ln \frac{q_{B,m}^o}{N_A} \right)$$

E novamente,

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r E_0 - RT \left[\ln \left(\frac{(q_{C,m}^o/N_A)^c (q_{D,m}^o/N_A)^d}{(q_{A,m}^o/N_A)^a (q_{B,m}^o/N_A)^b} \right) \right]$$

Reescrevendo,

$$\Delta_r G^0 = -RT \left\{ \frac{-\Delta_r E_0}{RT} + \ln \left(\frac{(q_{C,m}^o/N_A)^c (q_{D,m}^o/N_A)^d}{(q_{A,m}^o/N_A)^a (q_{B,m}^o/N_A)^b} \right) \right\}$$

Lembre que,

$$\Delta_r G^0 = RT \ln K \Rightarrow \frac{\Delta_r G^0}{RT} = \ln K$$

Por comparação temos:

$$\ln K = \frac{\Delta_r E^0}{RT} + \ln \left(\frac{(q_{C,m}^0/N_A)^c (q_{D,m}^0/N_A)^d}{(q_{A,m}^0/N_A)^a (q_{B,m}^0/N_A)^b} \right)$$

Aplicando exponencial nos dois lados da equação acima e usando suas propriedades temos:

$$K = \frac{(q_{C,m}^0/N_A)^c (q_{D,m}^0/N_A)^d}{(q_{A,m}^0/N_A)^a (q_{B,m}^0/N_A)^b} e^{-\Delta_r E^0/RT}$$

Que é a expressão que queríamos mostrar.

Capítulo 8

Apêndice C

Podemos explicitar a dependência de K_p da temperatura integrando a equação Equação de Gibbs-Helmoltz com relação a T , da seguinte forma:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln(K_p)_0}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

Assim

$$\ln K_p - \ln(K_p)_0 = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT \quad (8.1)$$

Se ΔH^0 for constante temos:

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (8.2)$$

Caso ΔH^0 não for constante podemos expandí-lo em função de T .

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + A'T + B'T^2 + C'T^3 + \dots$$

Usando (8.1) e integrando obtemos:

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 - \frac{\Delta H_0^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{A'}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{B'}{R} (T - T_0) + \frac{C'}{R} (T^2 - T_0^2) + \dots \quad (8.3)$$

Que tem a forma geral.

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + DT + ET^2 + \dots$$

Em que A, B, C, D e E são constantes. Também podemos escrever K_p em função da entalpia e entropia usando.

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Assim} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Capítulo 9

Apêndice D

Neste apêndice iremos discutir reações de 2^a ordem. Logo buscaremos escrever a lei de velocidade nestas circunstâncias. Sendo assim temos que para uma reação de 2^a ordem com apenas 1 reagente,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc^2 \quad (9.1)$$

Temos que,

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d(\xi/V)}{dt} \quad (9.2)$$

E assim

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (9.3)$$

Separando as variáveis.

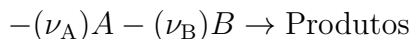
$$-\frac{dc}{c^2} = kdt \quad (9.4)$$

Integrando de $(c_0,0)$ a (c,t) , de 0 a t e c_0 a c temos:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$
$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (9.5)$$

9.1 Reações de 2^a ordem com 2 reagentes

Seja a reação:



$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (9.6)$$

Nessas circunstâncias o que temos é que enquanto A e B desaparecem os produtos aparecem. Logo podemos escrever:

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = k c_A c_B \quad (9.7)$$

De (2.74).

$$c_A = c_A^0 + \nu_A \frac{\xi}{V} \quad \text{e} \quad c_B = c_B^0 + \nu_B \frac{\xi}{V} \quad (9.8)$$

Substituindo c_A e c_B temos:

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k \left(c_A^0 + \nu_A \frac{\xi}{V} \right) \left(c_B^0 + \nu_B \frac{\xi}{V} \right)$$

Assim,

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = (-\nu_A)(-\nu_B)k \left(\frac{c_A^0}{-\nu_A} - \frac{\xi}{V} \right) \left(\frac{c_B^0}{-\nu_B} - \frac{\xi}{V} \right) \quad (9.9)$$

Por simplicidade definiremos:

$$Y_A^0 = \frac{c_A^0}{-\nu_A}; \quad Y_B^0 = \frac{c_B^0}{-\nu_B}; \quad Y = \frac{\xi}{V} \quad (9.10)$$

Da Lei de Velocidade,

$$\frac{dY}{dt} = \nu_A \nu_B k (Y_A^0 - Y)(Y_B^0 - Y) \quad (9.11)$$

Separando as variáveis obtemos:

$$\frac{dY}{(Y_A^0 - Y)(Y_B^0 - Y)} = \nu_A \nu_B k dt \quad (9.12)$$

Caso 1: $Y_A^0 = Y_B^0$

$$\frac{dy}{(Y_A^0 - Y)^2} = \nu_A \nu_B k dt \quad (9.13)$$

Assim:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + (-\nu_B)kt \quad \text{ou} \quad \frac{1}{c_B} = \frac{1}{c_B^0} + (-\nu_A)kt \quad (9.14)$$

Caso 2: $Y_A^0 \neq Y_B^0$

$$\left(\frac{1}{Y_B^0 - Y_A^0} \right) \left(\frac{-dy}{Y_A^0 - Y} \right) + \left(\frac{1}{Y_A^0 - Y_B^0} \right) \left(\frac{-dy}{Y_B^0 - Y} \right) = -\nu_A \nu_B k (Y_B^0 - Y_A^0)t \quad (9.15)$$

$$\ln \frac{Y_A^0 - Y}{Y_A^0} - \ln \frac{Y_B^0 - Y}{Y_B^0} = -\nu_A \nu_B k (Y_B^0 - Y_A^0)t \quad (9.16)$$

Rearranjando os termos:

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} - \ln \frac{c_B}{c_B^0} = -k(\nu_B c_A^0 - \nu_A c_B^0)t \quad (9.17)$$

Suponha,

$$Y_B^0 - Y_A^0 \approx Y_B^0 \quad \text{e} \quad \frac{c_B}{c_B^0} \approx 1 \quad (9.18)$$

Então

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -(-\nu_A k c_B^0)t \quad (9.19)$$

Se fizermos as mesmas suposições para A teremos:

$$\ln \frac{c_B}{c_B^0} = -(-\nu_B k c_A^0)t \quad (9.20)$$

Bibliografia

- [1] Henriksen, N. E.; Hensen, F. Y. *Theories of Molecular Reaction Dynamics the microscopic foundation of chemical kinetics*; Oxford University Press: (New York, USA), 2008.
- [2] Truhlar, D. G.; Muckerman, J. T. In *Atom-Molecule Collision Theory*; Bernstein, R. B., Ed.; Plenum Press: New York, 1979; pp 505–566.
- [3] Porter, R. N. Molecular Trajectory Calculations. *Annual Review of Physical Chemistry* **1974**, *25*, 317–355.
- [4] Evan, M. G.; Polanyi, M. Notes on the luminescence of sodium vapour in highly dilute flames. *Transactions of the Faraday Society* **1939**, *35*, 178–185.
- [5] Kuntz, P. J. In *Dynamics of Molecular Collisions*; Miller, W. H., Ed.; Springer Science+Business Media New York: New York, 1976; pp 53–120.
- [6] Blais, N. C.; Bunker, D. L. Monte Carlo Calculations. II. The Reactions of Alkali Atoms with Methyl Iodide. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 2713–2720.
- [7] Blais, N.; Bunker, D. L. Monte Carlo Calculations. III. A General Study of Bimolecular Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 315–323.
- [8] Bunker, D. L.; Blais, N. C. Monte Carlo Calculations. V. Three-Dimensional

- Study of a General Bimolecular Interaction Potential. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 2377–2386.
- [9] Bunker, D. L. Monte Carlo Calculation of Triatomic Dissociation Rates. I. N₂O and O₃. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 393–403.
- [10] Bunker, D. L. Monte Carlo Calculations. IV. Further Studies of Unimolecular Dissociation. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 1946–1957.
- [11] Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. Dynamics of Reactive Collisions: The H + H₂ Exchange Reaction. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 2033–2034.
- [12] Karplus, M.; Porter, R. N.; Sharma, R. D. Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H₂). *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43*, 3259–3287.
- [13] Karplus, M.; Raff, L. M. Theoretical Investigations of Reactive Collisions in Molecular Beams: K + CH₃I. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 1267–1277.
- [14] Raff, L. M.; Karplus, M. Theoretical Investigations of Reactive Collisions in Molecular Beams: K + CH₃I and Related Systems. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 1212–1229.
- [15] Farantos, S.; Leisegang, E. C.; Murrell, J. N.; Sorbie, K.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Varandas, A. J. C. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molecular Physics* **1977**, *34*, 947–962.
- [16] Varandas, A. J. C. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: Molecules and van der Waals molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1985**, *120*, 401 – 424.
- [17] do meio ambiente, M. A camada de ozônio. 2018 (accessed July 31, 2018).

- [18] Leblanc, F.; Chaufray, J. Y.; Lilensten, J.; Witasse, O.; Bertaux, J.-L. Martian dayglow as seen by the SPICAM UV spectrograph on Mars Express. *Journal of Geophysical Research: Planets* 111.
- [19] Stevens, M. H.; Gustin, J.; Ajello, J. M.; Evans, J. S.; Meier, R. R.; Kochenash, A. J.; Stephan, A. W.; Stewart, A. I. F.; Esposito, L. W.; McClintock, W. E.; Holsclaw, G.; Bradley, E. T.; Lewis, B. R.; Heays, A. N. The production of Titan's ultraviolet nitrogen airglow. *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 116.
- [20] Farias, F. D. Mecanismos das reações. 2017 (accessed January 7, 2017).
- [21] Castellan, G. W. *Physical Chemistry*; Adisson-Wesley Publishing Company: Menlo Park, California, 1983.
- [22] Freitas, V. L. S. Termoquímica de compostos azotados. Ph.D. thesis, Universidade do Porto, Porto, 2007.
- [23] Araújo, H. Equilíbrio químico. 2017 (accessed January 7, 2017).
- [24] Fluminense, U. F. Aula 16 Potenciais Termodinâmicos. 2017 (accessed January 7, 2017).
- [25] Sears, F. *Termodinâmica, Teoria cinética e Termodinâmica estatística*; Editora Guanabara Dois S.A: Rio de Janeiro, 1975.
- [26] Atkins, P.; Paula, J. D. *Physical Chemistry*; W.H. Freeman and Company: New York, 2006.
- [27] Canzian, A. Análise do princípio de Le Chatelier em livros didáticos de química. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [28] Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*; Chichester: Wiley, 1984.

- [29] Vilela, A. F. A. Dinâmica e cinética de sistemas moleculares reativos via teoria das estruturas de transição e superfície de energia potencial. Ph.D. thesis, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.
- [30] González, Y. Fotofísica e propriedades dinâmicas de sistemas moleculares. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [31] Varandas, A. J. C. In *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; John Wiley e Sons Copyright: New York, 1988; pp 255–339.
- [32] Varandas, A. J. C. A semiempirical method for correcting configuration interaction potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 4379–4391.
- [33] Varandas, A. J. C. A new formulation of three-body dynamical correlation energy for explicit potential functions. *Chemical Physics Letters* **1992**, *194*, 333 – 340.
- [34] Varandas, A. J. C. In *Advanced Series in Physical Chemistry Vol. 15*; W. Domcke, D. R. Y., Koppel, H., Eds.; World Scientific Publishing: Singapore, 2004; p 205–270.
- [35] Mota, V. C.; Varandas, A. J. C. HN₂(2A′) Electronic Manifold. II. Ab Initio Based Double-Sheeted DMBE Potential Energy Surface via a Global Diabatization Angle. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 3768–3786, PMID: 18380492.
- [36] Porter, R. N.; Raff, L. M. In *Modern Theoretical Chemistry, vol. 2, Dynamics of Molecular Collisions: Part B*; Miller, W., Ed.; Plenum Press: New York, USA, 1976; pp 1–50.
- [37] Levine, R. D. *Molecular Reaction Dynamics*; Cambridge University Press: (New York, USA), 2005.

- [38] Tully, J. C. In *Modern Theoretical Chemistry, vol. 2, Dynamics of Molecular Collisions: Part B*; Miller, W., Ed.; Plenum Press: New York, USA, 1976; pp 217–259.
- [39] Poveda, L. A.; Varandas, A. J. C. Accurate Single-Valued Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for Ground-State HN₂. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 7923–7930.
- [40] Mota, V. C.; Varandas, A. J. C. HN₂(2A⁺) Electronic Manifold. I. A Global ab Initio Study of First Two States. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 10191–10195, PMID: 17455921.
- [41] Caridade, P. J. S. B.; Poveda, L. A.; Rodrigues, S. P. J.; Varandas, A. J. C. Recalibrated Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface and Dynamics Calculations for HN₂. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 1172–1178, PMID: 17266293.
- [42] Mota, V. C.; Caridade, P. J. S. B.; Varandas, A. J. C. Toward the modeling of the NO₂(2A) manifold. *International Journal of Quantum Chemistry* *111*, 3776–3785.
- [43] Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Komornicki, A.; Lim, K. F.; Lu, D.; Peslherbe, G. H.; Swamy, K. N.; Linde, S. R. V.; Varandas, A. J. C.; et al, VENUS96: A general chemical dynamics computer program. *QCPE Bull* **1996**, *16*, 43.
- [44] Herron, J. T. Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of N(2D), N(2P), and N₂(A³Σ_u⁺) in the Gas Phase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1999**, *28*, 1453–1483.
- [45] Ho., G. H.; Golde, M. F. Experimental study of the reactions of N₂(A³Σ_u⁺) with H atoms and OH radicals. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 8866–8870.

- [46] Hovis, F. E.; Whitefield, P. D. Quenching of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, \nu = 0)$ by H. *Chemical Physics Letters* **1987**, *138*, 162 – 167.
- [47] Dunn, O. J.; Young, R. A. Quenching of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, \nu = 0)$ by O_2 , O, N and H. *International Journal of Chemical Kinetics* **1976**, *8*, 161–172.