

## ANÁLISE DAS FUNCIONAIS DE DFT NA INVESTIGAÇÃO TERMODINÂMICA DAS MOLÉCULAS ATMOSFÉRICAS DE CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> E NO

### ANALYSIS OF DFT FUNCTIONALS IN THE THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF ATMOSPHERIC MOLECULES OF CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> AND NO

Guilherme R. Araújo<sup>1</sup>; Anna B. V. Pavão<sup>2</sup>; Rafaela G. Faustino<sup>3</sup>; José de B. M. Neto<sup>4</sup>;  
Aparecida H. Medeiros do Carmo<sup>5</sup> Raquel M. T. Fernandes<sup>6</sup>; Alamgir Khan<sup>7</sup>

1,3 – Graduando(a) de licenciatura de Química, Universidade Estadual do Maranhão, (UEMA), São  
Luís, MA, Brasil.

4,5 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial – PPGEA, Universidade Estadual do  
Maranhão, Brasil.

6,7 – Departamento de Química, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, Brasil.  
[guilherme.araujo1201@gmail.com](mailto:guilherme.araujo1201@gmail.com)

#### RESUMO

Neste trabalho, realizou-se um estudo computacional utilizando modelos teóricos de mecânica quântica com o objetivo de compreender os aspectos termodinâmicos das moléculas CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e NO. O estudo aplicou métodos baseados no DFT (Density Functional Theory), utilizando os funcionais APFD [1], B3LYP [2], LSDA [3], PBEPBE [4] e TPSSSTPSS [5], combinados com o conjunto de base aug-cc-pVDZ. A modelagem foi realizada no Gaussian 09W [6], com visualização no GaussView [7]. As propriedades termodinâmicas calculadas: Entropia, Capacidade Calorífica, Energia Livre de Gibbs e Entalpia, foram analisadas no software STATISTICA 8 [8], em uma faixa de temperatura de 0 a 1500 K. Os resultados mostraram coerência com os valores esperados para a maioria das moléculas. Entretanto, observou-se discrepância nos resultados obtidos para NO e NO<sub>2</sub> com os funcionais B3LYP e PBEPBE. Em especial, o funcional B3LYP apresentou valores mais baixos de capacidade calorífica. Além disso, a variação de entalpia do monóxido de nitrogênio diferiu entre os funcionais. Destaca-se o comportamento da molécula NO com o funcional PBEPBE, que indicou um processo não espontâneo segundo a energia livre de Gibbs, comportamento contrário ao observado nas demais moléculas. Conclui-se que a análise dos dados obtidos requer um conhecimento sólido em termodinâmica, química computacional e fundamentos da química quântica. Esse estudo evidencia a importância de uma formação interdisciplinar para a compreensão dos fenômenos moleculares e ambientais para promissora a ciência.

**Palavras-chave:** Química Computacional, DFT, Termodinâmica.

## ABSTRACT

*In this work, a computational study was carried out using theoretical models of quantum mechanics with the objective of understanding the thermodynamic aspects of the molecules CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and NO. The study applied methods based on DFT (Density Functional Theory), using the functional APFD [1], B3LYP [2], LSDA [3], PBEPBE [4] and TPSSPTSS [5], combined with the aug-cc-pVDZ base set. The modeling was performed in Gaussian 09W [6], with visualization in GaussView [7]. The calculated thermodynamic properties: Entropy, Thermal Capacity, Gibbs Free Energy and Enthalpy, were analyzed in the STATISTICA 8 softwares [8], in a temperature range from 0 to 1500 K. The results showed coherence with the expected values for most molecules. However, there was a discrepancy in the results obtained for NO and NO<sub>2</sub> with the B3LYP and PBEPBE functionals. In particular, the functional B3LYP showed lower values of thermal capacity. In addition, the variation in the enthalpy of nitrogen monoxide differed among the functional ones. The behavior of the NO molecule with the functional PBEPBE stands out, which indicated a non-spontaneous process according to Gibbs' free energy, a behavior contrary to that observed in the other molecules. It is concluded that the analysis of the data obtained requires a solid knowledge in thermodynamics, computational chemistry and fundamentals of quantum chemistry. This study highlights the importance of an interdisciplinary training for the understanding of molecular and environmental phenomena for a promising science.*

**Keywords:** *Computational Chemistry, Thermodynamics and DFT.*

## REFERÊNCIAS

- [1] AUSTIN, A. et al. A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 12, p. 4989–5007, 5 nov. 2012.
- [2] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993.
- [3] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200, 1 ago. 1980.
- [4] ERNZERHOF, M.; PERDEW, J. P. Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 9, p. 3313–3320, set. 1998.
- [5] TAO, J. et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 14, 30 set. 2003.
- [6] FRISCH, M. J.; et al. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- [7] GAUSSVIEW, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [8] WEISS, C. H. StatSoft, Inc., Tulsa, OK.: STATISTICA, Version 8. AStA Advances in Statistical Analysis, v. 91, n. 3, p. 339–341, 18 set. 2007. DOI:10.1007/s10182-007-0038-x.