TẠP CHÍ HÓA HỌC T. 53(3) 273-279 THÁNG 6 NĂM 2015
DOI: 10.15625/0866-7144.2015-00128

SỰ TÍNH TOÁN OBITAN PHÂN TỬ CỦA PHẢN ỨNG AXIT FULMINIC VỚI PHÂN TỬ HIDRO FLORUA (HCNO + HF)

Nguyễn Trọng Nghĩa[1*], Nguyễn Thị Minh Huệ[2]

[1]*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

[2]*Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

Đến Tòa soạn 14-01-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

A theoretical investigation of the HCNO + HF reaction, which is carried out by means of B3LYP/6-311G(d,p) + ZPVE computational method to determine a set of reasonable pathways. The potential energy surface for this system shows that there are nine different product pathways: PR1 (H_2+FCNO), PR2 (FCN+H_2O), PR3 (CH_2F+NO), PR4 (HCNO_cy+HF), PR5 (HCN+HOF), PR6 (FCO+NH_2), PR7 (OCNF+H_2), PR8 (CO+NH_2F) and PR9 (OCNH+HF). The results indicate that PR2 (FCN+H_2O), PR9 (OCNH+HF) are the major product channels with minor contributions from PR8 (CO+NH_2F) whereas the other channels for PR1 (H_2+FCNO), PR3 (CH_2F+NO), PR4 (HCNO_cy+HF), PR5 (HCN+HOF), PR6 (FCO+NH_2), PR7 (OCNF+H_2) are less favorable. Our study would be contributing to understand more about the reaction mechanisms of the HF with fulminic acid which is one of the important intermediates in the atmosphere and combustion chemistry.

Keywords. Reaction mechanism, HF, forming CO, fulminic acid HCNO, potential energy surface (PES).

1. MỞ ĐẦU

Trong quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch có sự tạo thành axit fulminic HCNO:

$$O + C_2H_2 \rightarrow CO + CH_2 \quad (1a)$$
$$\rightarrow HCCO + H \quad (1b)$$
$$HCCO + NO \rightarrow HCN + CO_2 \quad (2a)$$
$$\rightarrow HCNO + CO \quad (2b)$$

Ở phản ứng (2), 2b là hướng chính với tỉ số phân chia $\varphi_{(2b)} \sim 0,78$. Người ta cũng đã xác định được sự có mặt của axit fulminic trong các đám mây đen nhờ kính thiên văn IRAM 30m. HCNO có thể lại tiếp tục phản ứng với các thành phần khác của khí cháy như OH, H_2O, CH_3, NH_2, … Như vậy, HCNO là sản phẩm trung gian quan trọng trong toàn bộ cơ chế của quá trình đốt cháy lại giúp cho việc giảm bớt sự ô nhiễm của NO_x sinh ra do quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch [1-3]. Do đó, phản ứng của HCNO đang được nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu cả về thực nghiệm cũng như lý thuyết và các ngiên cứu lý thuyết này có sự phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm [3-14]. Ví dụ, phản ứng của HCNO với gốc OH, một gốc quan trọng trong phản ứng cháy, đã được tính toán bởi Wang [9]. Kết quả tính lý thuyết này phù hợp với thực nghiệm của Feng [3] khi cho rằng hai đường sản phẩm chính là tạo thành CO, HNO, đồng thời Wang cũng chỉ ra hướng phản ứng chính khi OH tấn công vào C trong HCNO. Phản ứng của HCNO với các gốc của nguyên tố chu kỳ 2 như CH_3, NH_2, F [10, 11] cũng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy có bốn hướng phản ứng vào H, C, N và O, trong đó, phản ứng vào C có năng lượng thấp hơn cả. Ngoài phản ứng với gốc tự do, phản ứng của HCNO với phân tử H_2O cũng được nghiên cứu bởi D. Mu [12]. Bề mặt thế năng (PES) cho thấy phản ứng có hàng rào năng lượng lớn hơn nên phản ứng khó khăn hơn so với gốc tự do. Phản ứng của HCNO với phân tử HF có hàng rào năng lượng phản ứng đầu vào khá thấp so với các phân tử trung hòa khác, mặt khác F là nguyên tố chu kỳ 2.

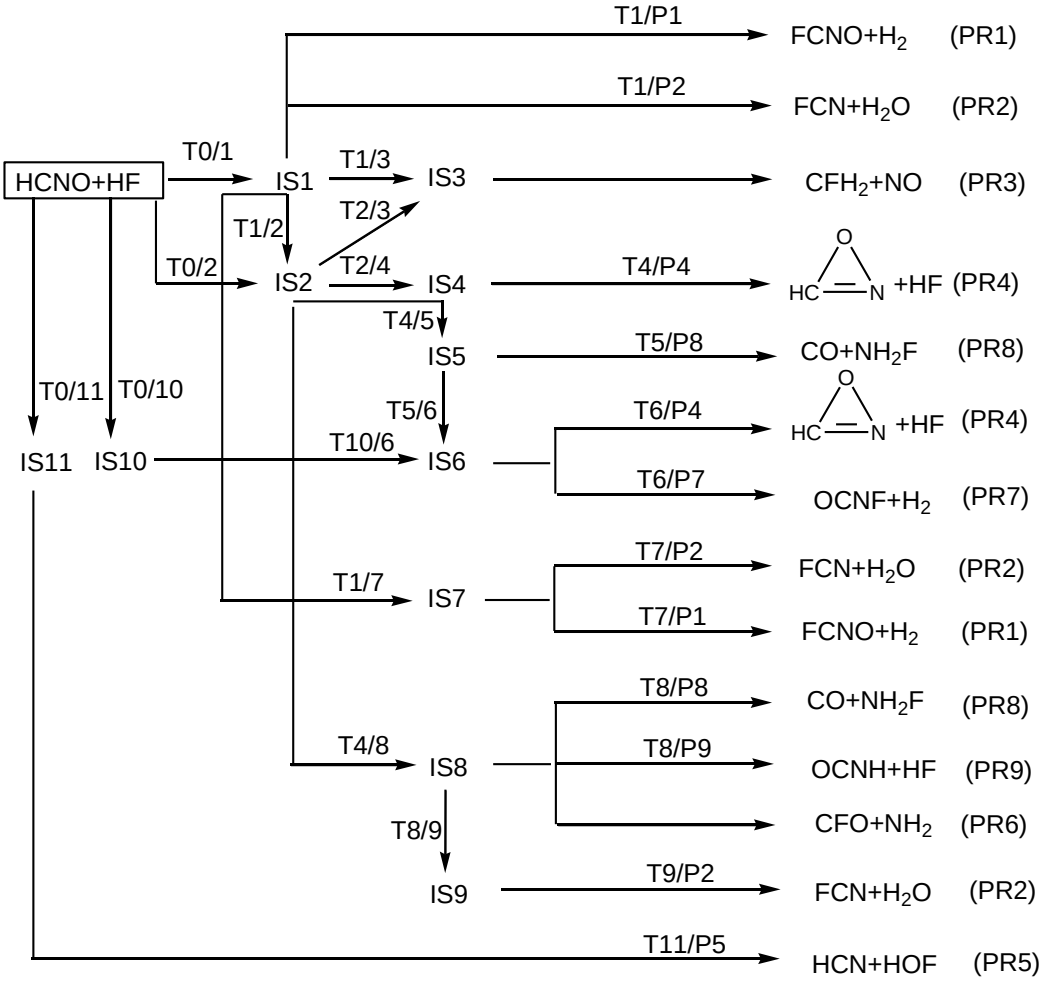
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc và tính toán năng lượng của tất cả các sản phẩm trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm có thể có, sau đó loại bỏ những hướng mà cấu tử có năng lượng cao. Cấu trúc các cấu tử được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP với bộ hàm cơ sở lớn là 6-311++G(3df,2p) vì phương pháp này giúp giảm được độ nhiễu spin và cho kết quả phù hợp khá tốt so với thực nghiệm [15-17]. Các trạng thái chuyển tiếp được kiểm tra bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC) bên cạnh việc phân tích tần số dao

động [10, 11]. Dựa vào PES và các kết quả tính toán thông số nhiệt động, xác định các giá trị ΔH^0_{298pu}, ΔG^0_{298pu}, ΔS^0_{298pu} đối với mỗi đường phản ứng. Để kiểm tra độ chính xác của kết quả, chúng tôi đã tính ΔH^0_{pu} theo cả hai phương pháp B3LYP và CCSD(T), là phương pháp được biết đến với độ tin cậy cao, với cùng bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,2p) trên cơ sở hình học được tối ưu theo B3LYP ở trên và so sánh các kết quả tính với các giá trị từ thực nghiệm [17-19]. Các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 2003 [20].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã đưa ra sơ đồ phản ứng của HCNO với HF như sau:

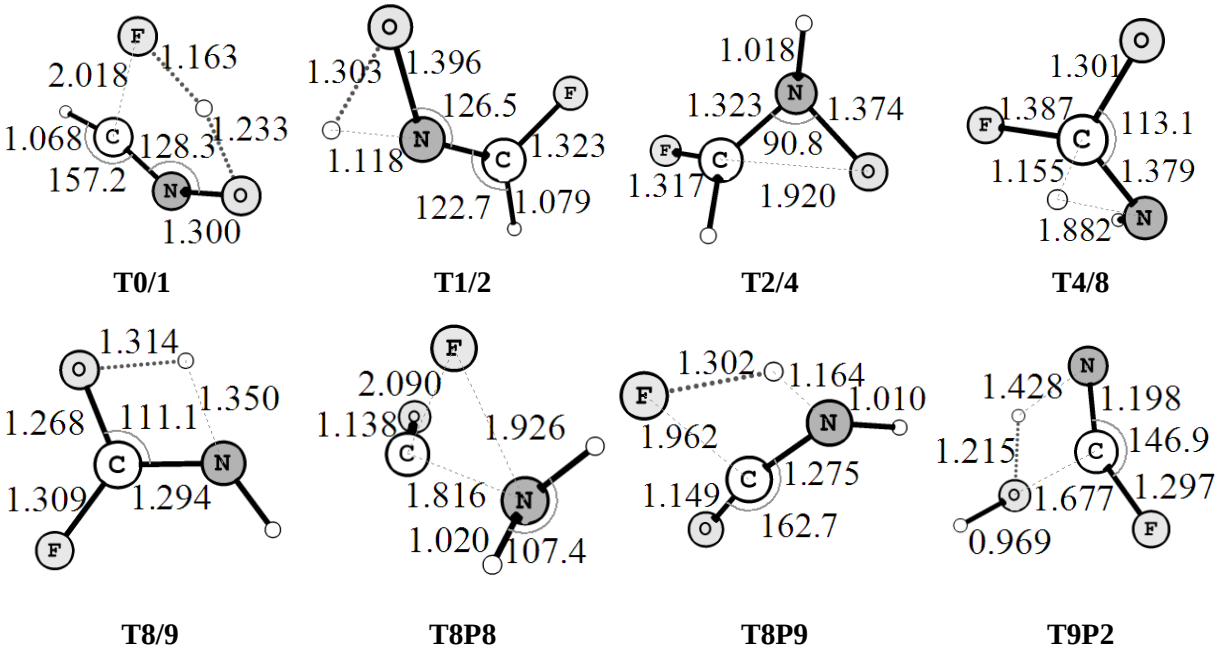


Hình 1: Sơ đồ phản ứng của HCNO + HF

Trên sơ đồ và bề mặt thế năng, chất phản ứng (HCNO, HF) được kí hiệu là RA, chất trung gian được kí hiệu là ISi (IS1, IS2, …, IS11), các trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là Tx/y (T0/1 nối chất đầu với trạng thái chuyển tiếp IS1; T1/P1 nối trạng thái chuyển tiếp IS1 với sản phẩm PR1; …), các sản phẩm được kí hiệu là PRi (PR1, PR2, …, PR9).

Trước hết, xét các khả năng phản ứng của phân tử HF vào các vị trí trong phân tử HCNO. Có bốn khả năng phản ứng: nguyên tử H và F trong HF liên kết tương ứng với O và C trong HCNO; nguyên tử F và H trong HF liên kết tương ứng với O và C trong HCNO; nguyên tử H và F trong HF liên kết tương ứng với N và C trong HCNO; nguyên tử F và H trong HF liên kết tương ứng với C và N trong HCNO. Ngoài ra, còn các khả năng phản ứng khác như, nguyên tử H và F trong HF liên kết tương ứng với H và C trong HCNO. Tuy nhiên, sản phẩm tạo thành là H_2 và FCNO có năng lượng rất cao với năng lượng tương quan là 45,2 kcal/mol nên khó có khả năng tạo thành. Hoặc, nguyên tử H và F trong HF liên kết tương ứng với O và N trong HCNO. Tuy nhiên, N, O và F đều có độ âm điện lớn, khó hình thành liên kết. Hơn nữa, N đã bão hòa hóa trị nên khó khăn trong việc hình thành liên kết. Ví dụ, trong phản ứng HCNO + OH, Miller [14] chỉ xét phản ứng của gốc OH vào ba vị trí H, C và O mà không xét phản ứng vào N. Trong phản ứng của HCNO với các

gốc khác như CH_3, NH_2, H, … [10, 11] cũng cho thấy phản ứng ở N có hàng rào năng lượng cao và trạng thái trung gian kém ổn định, …. Trong bốn khả năng trên, khả năng thứ nhất tạo thành trạng thái trung gian ổn định IS1 (HC(F)NOH: -7,5 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh T0/1 (31,6 kcal/mol). Năng lượng của T0/1 cao hơn RA và IS1 phù hợp với năng lượng trạng thái chuyển tiếp của bước RA → IS1. T0/1 có tần số ảo duy nhất 1219*i* ứng với sự phá vỡ liên kết F-H và hình thành liên kết C-F, O-H phù hợp với trạng thái chuyển tiếp của quá trình hình thành IS1. Các độ dài C-F, F-H, H-O lần lượt là 2,018 Å, 1,163 Å và 1,233 Å phù hợp với độ dài ở trạng thái chuyển tiếp. Kết quả tính IRC cũng cho thấy T0/1 ở trên là phù hợp. Khả năng thứ hai, H và F trong HF phản ứng với C và O trong HCNO tạo thành trạng thái trung gian IS11 (H_2CNOF: 60,6 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh T0/11 (62,6 kcal/mol). T0/11 có tần số ảo duy nhất 759*i* ứng với sự phá vỡ liên kết F-H, hình thành liên kết C-H, O-F. Các giá trị độ dài liên kết, góc liên kết và kết quả IRC cũng cho thấy T0/11 là phù hợp. Khả năng thứ ba, F và H trong HF phản ứng với C và N trong HCNO tạo thành trạng thái trung gian IS2 (HC(F)N(H)O: 1,6 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh T0/2 (64,5 kcal/mol). Khả năng thứ tư, H và F trong HF phản ứng với C và N trong HCNO qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh T1/10 (52,6 kcal/mol) tạo thành trạng thái trung gian IS10 ($H_2CN(F)O$: 23,6 kcal/mol).



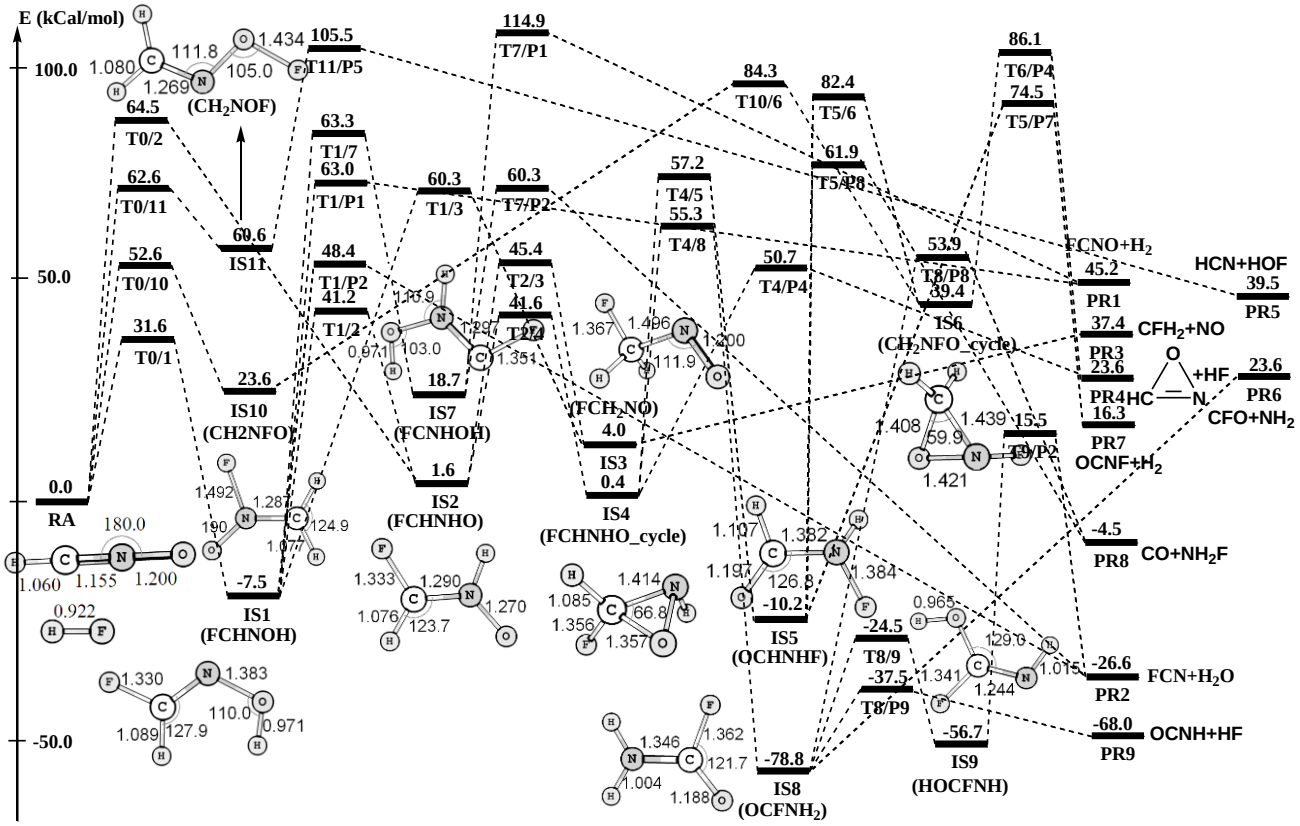
Hình 2: Hình học một số trạng chuyển tiếp được tối ưu ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) trong phản ứng HCNO+HF. (Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (^{0}))

Trong bốn khả năng trên, khả năng 1 tạo thành IS1 là hướng có năng lượng thấp nhất. Điều này là hợp lý vì C có hóa trị chưa bão hòa, có thể dễ dàng tạo thêm liên kết và cũng thể hiện trong phản ứng của HCNO với H_2O. Trong đó, trạng thái chuyển tiếp đầu vào có năng lượng thấp nhất khi OH và H của H_2O phản ứng với C và O của HCNO tạo thành HC(OH)NOH. Sau đó, IS1 có thể đồng phân hóa thành các trạng thái trung gian khác hoặc phân hủy thành sản phẩm. Ví dụ, IS1 có thể đồng phân hóa thành IS2; hoặc thành IS3; … hoặc phân hủy thành PR1, PR2; … Sau khi khảo sát các khả năng chuyển vị, phân cắt của IS1 và các sản phẩm trung gian thu được PES ở hình 3.

Từ PES, có thể thấy có 9 đường phản ứng tạo thành các sản phẩm PR1-PR9, trong đó hai đường có năng lượng thấp nhất là các đường tạo thành PR2 (FCN + H_2O) và PR9 (OCNH + HF), tiếp theo là đường tạo thành PR8 (CO + NH_2F) và cuối cùng là các đường còn lại.

Đường tạo thành PR2 (FCN + H_2O) và PR9 (OCNH + HF): PR2 có thể được hình thành theo nhiều cách khác nhau. Trước hết, HCNO phản ứng với HF tạo thành IS1 HC(F)NOH như đã phân tích. Nguyên tử H trong nhóm C-H có thể tách cùng nhóm OH qua trạng thái chuyển tiếp bốn tâm T1/P2 (48,4 kcal/mol) tạo thành FCN và H_2O (PR2: -26,6 kcal/mol). T1/P2 có tần số ảo duy nhất 1003*i* ứng

với sự cắt đứt các liên kết C-H, N-O, hình thành liên kết O-H phù hợp với trạng thái chuyển tiếp tạo thành PR2. Năng lượng, các độ dài liên kết, góc liên kết của T1/P2 cũng như kết quả tính IRC đều cho thấy T1/P2 tìm được là phù hợp. Ngoài ra, khi H trong IS1 chuyển vị từ O sang N bên cạnh qua hàng rào T1/2 (41,2 kcal/mol) tạo thành IS2 (HC(F)N(H)O: 1,6 kcal/mol), rồi O phản ứng C tạo thành vòng ba cạnh IS4 (FC(H)N(H)O_cy: 0,4 kcal/mol) qua T2/4 (41,6 kcal/mol). IS4 mở vòng bằng việc phá vỡ liên kết N-O qua hàng rào T4/8 (55,3 kcal/mol) tạo thành IS8 (OC(F)NH_2: -78,8 kcal/mol) và lại đồng phân hóa do H chuyển vị từ N sang O qua hàng rào thấp T8/9 (-24,5 kcal/mol) thành IS9 (HOC(F)NH: -56,7 kcal/mol). Cuối cùng H trong nhóm NH tách cùng OH tạo thành PR2 qua hàng rào T9P2 ở 15,5 kcal/mol trên chất đầu. Hoặc H trong IS1 chuyển vị từ C sang N bên cạnh qua hàng rào T1/7 với năng lượng tương quan 63,3 kcal/mol thành IS7 (FCN(H)OH: 18,7 kcal/mol), rồi H trong nhóm NH tách cùng nhóm OH bên cạnh qua hàng rào T7/P2 (60,3 kcal/mol) tạo thành PR2; …. Tuy nhiên, các đường này có năng lượng cao hơn đường ban đầu. Do đó, đường phản ứng ưu tiên nhất của PR2 là RA → IS1 → PR2. PR9 chủ yếu được hình thành như sau: các chất đầu phản ứng thành IS1, rồi đồng phân hóa thành IS2, IS4 và IS8 như đã phân tích. Sau đó, một nguyên tử H trong nhóm NH_2 dễ dàng tách cùng nguyên tử F qua hàng rào khá thấp T8/P9 (-37,5 kcal/mol) tạo thành HF ban đầu và OCNH (PR9: -68,0 kcal/mol). Như vậy, có thể coi HF là chất xúc tác cho quá trình đồng phân hóa axit fulminic (HCNO) thành axit isofulminic (OCNH). Tương tự, một số gốc tự do khác như nguyên tử F, các gốc NH_2, CH_3, … [10, 11] cũng có vai trò xúc tác sự đồng phân hóa này. Trên thực tế, người ta đã ghi được tín hiệu của cả axit fulminic và isofulminic trong các đám mây đen [2], các tác giả cũng đã giải thích về sự tạo thành hai axit này. Tuy nhiên, sự tạo thành axit fulminic: $CH_2 + NO \rightarrow HCNO + H$ không có hàng rào năng lượng, nhưng sự tạo thành axit isofulminic: $NCO + H_2 \rightarrow HNCO + H$ lại có hàng rào năng lượng. Vì vậy, việc tạo thành axit isofulminic như trên gặp khó khăn. Mặt khác, HCNO khó có thể tự đồng phân hóa vì chúng tôi đã tính được hàng rào của quá trình này tới gần 100 kcal/mol. Do đó, có thể sự có mặt của axit isofulminic một phần do sự đồng phân hóa axit fulminic khi có mặt một số tác nhân như HF, CH_3, NH_2, H, … Vậy, đường PR9 như sau: RA → IS1 → IS2 → IS4 → IS8 → PR9.



Hình 3: Bề mặt thế năng phản ứng HCNO + HF được tính ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p).
(Dấu chấm (.) thay cho dấu phảy trong phần thập phân.
Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (^{0}))

Đường tạo thành PR8 (CO + NH_2F): Cũng có nhiều con đường khác nhau tạo thành PR8 nhưng con đương có năng lượng thấp nhất như sau: các chất đầu phản ứng thành IS1, rồi đồng phân hóa thành IS2, IS4 và IS8 như đã phân tích. Sau đó, nguyên tử F chuyển vị từ C sang N bên cạnh, đồng thời liên kết C-N bị đứt gãy qua hàng rào T8/P8 53,9 kcal/mol) tạo thành CO và NH_2F (PR8: -4,5 kcal/mol). Như vậy, con đường chủ yếu tạo thành PR8: RA → IS1 → IS2 → IS4 → IS8 → PR8.

Bảng 1: Năng lượng chi tiết của một số cấu tử được tính ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) trong bề mặt thế năng của phản ứng HCNO+HF

Tiểu phân	E_{ZPE} (Hartree/hạt)	$E_0 + E_{ZPE}$ (Hartree/hạt)	ΔE (kcal/mol)	Tiểu phân	E_{ZPE} (Hartree/hạt)	$E_0 + E_{ZPE}$ (Hartree/hạt)	ΔE (kcal/mol)
I1	0,0365294	-269,11136	-7,5	**T0/11**	0,0313124	-268,99981	62,6
I2	0,0373805	-269,09688	1,6	**T1/2**	0,0315318	-269,03388	41,2
I4	0,0379952	-269,09878	0,4	**T2/4**	0,0351932	-269,03326	41,6
I8	0,0382708	-269,22482	-78,8	**T4/8**	0,0318606	-269,01141	55,3
I9	0,0381206	-269,18969	-56,7	**T8/9**	0,0333071	-269,13835	-24,4
T0/1	0,0299351	-269,04913	31,6	**T8P8**	0,0324079	-269,01354	53,9
T0/2	0,0278260	-268,99677	64,5	**T1P2**	0,0312704	-269,02242	48,4

Bảng 2: ΔS^0_{298pu}, ΔH^0_{298pu}, ΔG^0_{298pu} của các đường phản ứng theo B3LYP/6-311++G(3df,2p), $\Delta H^0_{pu}{}^{(*)}$ theo CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(3df,2p) và $\Delta H^0_{pu}{}^{(**)}$ tính từ thực nghiệm [18, 19]

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	ΔS^0_{298pu} (cal/mol.K)	ΔG^0_{298pu} (kcal/mol)	ΔH^0_{298pu} (kcal/mol)	$\Delta H^0_{298pu}{}^{(*)}$ (kcal/mol)	$\Delta H^0_{pu}{}^{(**)}$ (kcal/mol)
HCNO+HF→ H_2+FCNO	PR1	6,7	43,3	45,3	45,3	----
FCN+H_2O	PR2	10,9	-30,0	-26,8	-31,3	-30,9
CH_2F+NO	PR3	17,9	31,9	37,1	36,5	----
HCNO_cy+HF	PR4	12,5	19,7	23,3	16,1	----
HCN+HOF	PR5	14,6	34,9	39,1	35,9	33,9
FCO+NH_2	PR6	18,4	18,1	23,5	24,0	----
OCNF+H_2	PR7	7,7	14,1	16,4	17,2	----
CO+NH_2F	PR8	14,5	-9,2	-5,0	-9,9	----
OCNH+HF	PR9	10,8	-71,4	-68,3	-69,2	-68,6

Các đường tạo thành PR1 (H_2 + FCNO), PR3 (CH_2F + NO), PR4 (HCNO_cy + HF), PR5 (HCN + HOF), PR6 (FCO + NH_2), PR7 (OCNF + H_2): PR1 (45,2 kcal/mol) chủ yếu được tạo thành khi hai nguyên tử H tách khỏi IS1 qua T1/P1 (63,0 kcal/mol). PR3 được tạo thành khi H trong IS2 chuyển vị từ N sang C bên cạnh theo hướng T2/3 (45,4 kcal/mol) thành IS3 (FCH_2NO: 4,0 kcal/mol), rồi tách không thông qua trạng thái chuyển tiếp thành hai phần do cắt đứt liên kết C-N thu được FCH_2+NO (PR3: 37,4 kcal/mol). PR4 (23,6 kcal/mol) được hình thành từ IS4 khi H trong nhóm N-H tách cùng nguyên tử F ở nhóm FCH bên cạnh qua T4/P4 (50,7 kcal/mol). PR5 được hình thành theo hướng IS11 (CH_2NOF), trong đó, H, F lần lượt phản ứng với C, O như đã phân tích ở trên. Sau đó, một H trong nhóm CH_2 tách cùng nhóm OF tạo thành HCN + HOF (PR5: 39,5 kcal/mol). PR6 (23,6 kcal/mol) được hình thành bằng quá trình không có trạng thái chuyển tiếp từ IS8 khi liên kết C-N bị đứt gãy tạo thành FCO và gốc NH_2. PR7 được hình thành như sau: nguyên tử F trong vòng ba cạnh IS4 chuyển vị từ C sang N, đồng thời cắt đứt liên kết N-O qua T4/5 (57,2 kcal/mol) tạo thành IS5 (OC(H)N(H)F: -10,2 kcal/mol). Tiếp theo, hai nguyên tử H tách cùng nhau qua T5P7 (74,5 kcal/mol) tạo thành H_2 + OCNF (PR7: 16,3 kcal/mol). Cấu trúc chi tiết của một số trạng thái chuyển tiếp ở hình 2, năng lượng chi tiết một số cấu tử ở bảng 1.

Từ các thông số nhiệt động và năng lượng phân tử của các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng sẽ xác định được các giá trị ΔH^0_{298pu}, ΔG^0_{298pu}, ΔS^0_{298pu} đối với mỗi đường phản ứng.

Bảng thông số nhiệt động cho thấy kết quả giá trị ΔH^0_{298pu} tính được theo phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p) khá gần với giá trị tính theo CCSD(T)/6-311++G(3df,2p), là phương pháp được biết đến với độ chính xác cao, và khá gần với kết quả từ thực nghiệm. Như vậy, việc áp dụng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p) ở đây là hợp lý, và cũng phù hợp với các nghiên cứu khác về phản ứng trong pha khí [10, 11, 15-17]. Từ bảng 2, ta thấy chỉ có ba đường có $\Delta G^0_{298pu} < 0$ nên có thể xảy ra về mặt nhiệt động ở 298 K. Đồng thời, tất các đường đều có $\Delta S^0_{298pu} > 0$, phản ứng sẽ thuận lợi khi ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên khả năng xảy ra của các đường này là khác nhau.

Đường tạo thành PR2 (FCN + H_2O) và PR9 (OCNH + HF): ΔG^0_{298pu} âm, phản ứng có thể xảy ra ở 298K. Mặt khác, do ΔS^0_{298pu} dương nên khi ở nhiệt độ cao phản ứng sẽ thuận lợi hơn về mặt nhiệt động. Hơn nữa, hàng rào năng lượng của các đường này là thấp nhất cho phép ta dự đoán các đường này sẽ tạo thành sản phẩm chính của phản ứng ở cả nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao.

Đường tạo thành PR8 (CO + NH_2F): đường này cũng có ΔG^0_{298pu} âm, phản ứng có thể xảy ra ở 298 K và ΔS^0_{298pu} dương nên khi ở nhiệt độ cao phản ứng sẽ thuận lợi hơn về mặt nhiệt động. Tuy nhiên, do hàng rào năng lượng của đường này cao hơn so với hai đường kia như đã phân tích cho phép ta dự đoán các đường này sẽ đóng góp một phần nhỏ ở nhiệt độ thấp. Khi phản ứng ở nhiệt độ cao, sự đóng góp này rõ ràng hơn vì nhiệt độ cao giúp các chất vượt qua hàng rào năng lượng dễ dàng hơn.

Các đường tạo thành PR1 (H_2 + FCNO), PR3 (CH_2F + NO), PR4 (HCNO_cy + HF), PR5 (HCN + HOF), PR6 (FCO + NH_2), PR7 (OCNF + H_2): đều có ΔG^0_{298pu} dương, phản ứng không thể xảy ra về mặt nhiệt động. Tuy nhiên, do ΔS^0_{298pu} dương, các đường này đều thuận lợi hơn khi phản ứng ở nhiệt độ cao. Kết hợp với hàng rào năng lượng cao của các đường này cản trở phản ứng. Do đó, có thể dự đoán các đường này không thể đóng góp ở nhiệt đô thấp nhưng có thể đóng góp lượng nhỏ ở nhiệt độ cao vào sản phẩm phản ứng.

Vậy, dựa vào PES và thông số nhiệt động có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các đường phản ứng như sau: PR2, PR9 > PR8 > PR1, PR3, PR4, PR5, PR6, PR7.

4. KẾT LUẬN

Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng HCNO + HF. Qua đó đưa ra được các tham số cấu trúc hình học, tần số dao động cho mỗi cấu tử. Từ PES thu được có thể dự đoán: các đường phản ứng PR2 (FCN + H_2O) và PR9 (OCNH + HF) chiếm ưu thế nhất; đường phản ứng PR8 (CO + NH_2F) có đóng góp một phần nhỏ ở nhiệt độ thấp và đóng góp nhiều hơn ở nhiệt độ cao và các đường phản ứng PR1 (H_2 + FCNO), PR3 (CH_2F + NO), PR4 (HCNO_cy + HF), PR5 (HCN + HOF), PR6 (FCO + NH_2), PR7 (OCNF + H_2) không đóng góp ở nhiệt độ thấp có thể đóng góp một phần nhỏ nếu phản ứng ở nhiệt độ cao. Ngoài ra cũng đã tính được các giá trị ΔH^0_{298pu}, ΔG^0_{298pu}, ΔS^0_{298pu} cho tất cả các đường phản ứng.

Lời cảm ơn. *Trân trọng cảm ơn Quỹ Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số 104.03.2010.29.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Frederick Kurzer. *Fulminic Acid in the history of organic chemistry*, Journal of Chemical Education, **77(7)**, 851 (2000).
2. N´uria Marcelino, Jos´e Cernicharo, Bel´en Tercero, and Evelyne Roueff. *Discovery of fulminic acid, HCNO, in dark clouds*, The Astrophysical Journal, **690**, L27-L30 (2009).
3. Wenhui Feng, Justin P. Meyer, and John F. Hershberger. *Kinetics of OH+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. *A*, **110**, 4458-4464 (2006).
4. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of CN+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 12184-12190 (2006).
5. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of NCO+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 3831-3835 (2007).
6. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of O+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 10654-10659 (2007).
7. Yan Li, Hui-ling Liu, Yan-bo Sun, Zhuo Li, Xu-ri Huang, Chia-chung Sun. *Radical reaction HCNO + ^{3}NH: a mechanistic study*, Theor Chem Acc., **124**, 123-137 (2009).
8. Bu-Tong Li, Jian Zhang, Hai-Shun Wu, Guang-Dong Sun. *Theoretical Study on the Mechanism of the NCO + HCNO Reaction*, J. Phys. Chem., **111**, 7211-7217 A **(**2007).
9. Song Wang, Jian-Kang Yu, Da-Jun Ding, Chia-Chung Sun. *Theoretical study on the mechanism of OH+HCNO reaction*, Theor Chem Acc., **118**, 337-345 (2007).
10. Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lí thuyết sự tạo sản phẩm Hydro, metan, etylen và axetilen (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_2) từ phản ứng của axit fulminic với gốc metyl,* Tạp chí Hóa học, **51(2C)**, 858-863 (2013).

11. Nguyễn Trọng Nghĩa, Phạm Văn Tiến, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lí thuyết sự tạo sản phẩm nước (H_2O) và Hydro nguyên tử (H) từ phản ứng của axit fulminic với gốc NH_2,* Tạp chí Hóa học, **50(6)**, 711- 716 (2013).
12. Dan Mu, Wei-xin Kong, Song Wang. *A Density Functional Investigation of the Reaction Mechanism of H_2O + HCNO,* International Journal of Quantum Chemistry, **111**, 165 (2011).
13. Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ, TrầnThành Huế. *Nghiên cứu lí thuyết phản ứng của axit fulminic với oxi nguyên tử,* Tạp chí Hóa học, **47(2A)**, 491-495 (2009).
14. Miller JA, Klippenstein SJ, Glarborg P. *A kinetic issue in reburning: The fate of HCNO,* Combustion and Flame, **135**, 357 (2003).
15. Jozef Peeters, Benny Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen and Minh Tho Nguyen. *Experimental and Theoretical Study of the C_2H + H_2 Reaction,* Journal of Chemical Physics, **116**, 3700-3709 (2002).
16. Hue Minh Thi Nguyen, Tran Thanh Hue, Jozef Peeters and Minh Tho Nguyen. *Quantum chemical study of the electronic structure of the 1-methylene-3,5-didehydrobenzene triradical (C_7H_5);* Chemical Physics Letters, **404**, 150-155 (2005)
17. R. S. Zhu and M. C. Lin. *Ab Initio chemical kinetic study on the reactions of ClO with C_2H_2 and C_2H_4,* J. Phys. Chem. A, **114**, 13395 (2010).
18. W. Malcolm, Jr. Chase. *Nist-Janaf thermochemical Tables*, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA (1998).
19. A. Burcat, B. Ruscic. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*, Argonne National Laboratory, The University of Chicago (2005).
20. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, *Gaussian, Inc*., Pittsburgh PA (2003).

Liên hệ: **Nguyễn Trọng Nghĩa**
Bộ môn Hóa lý, Viện Kỹ thuật Hóa học
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội
E-mail: trongnghiabk09@gmail.com.