

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA AXIT FULMINIC VỚI NGUYÊN TỬ FLO

Nguyễn Trọng Nghĩa^{1*}, Nguyễn Thị Minh Huệ²

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

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

Đến Tòa soạn 19-12-2013

Abstract

The mechanism for the HCNO + F reaction has been investigated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level of theory. The potential energy surface (PES) for this system shows that there are ten different product pathways: PR1 (CNO[•] + HF), PR2 (HCN + OF[•]), PR3 (HCF: + NO), PR4 (OCNF + H), PR5 (FCN + •OH), PR6 (HF + •CNO_{cy}), PR7 (FCNO + H), PR8 (OCNH + F), PR9 (OCN[•] + HF) and PR10 (CO + NHF[•]). The results indicate that PR1 (CNO[•] + HF), PR3 (HCF: + NO) and PR5 (FCN + OH) are the major product channels with minor contributions from PR4 (OCNF + H), PR6 (HF + •CNO_{cy}), PR8 (OCNH + F), PR9 (OCN[•] + HF), PR10 (CO + NHF[•]) whereas the other channels for PR2 (HCN + OF[•]), PR7 (FCNO + H) are less favorable.

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

1. MỞ ĐẦU

Axit fulminic (HCNO) là một trong các thành phần phức tạp của khói mù quang hoá, HCNO còn là chất trung gian quan trọng trong quá trình đốt cháy nhiên liệu hydrocarbon. Năm 2009, N'uria Marcelino và cộng sự đã phát hiện ra sự có mặt của axit này trong các đám mây đen nhờ kính thiên văn IRAM 30m [1, 2]. Phản ứng của HCNO với các phân tử và gốc tự do trong pha khí như OH[•], H₂O, CN[•],... đang được nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm [1-9]. Gần đây, nguyên tử flo được phát hiện và điều chế khi phân hủy hợp chất chứa flo ở nhiệt độ cao. Phản ứng của nguyên tử F với các phân tử ở pha khí như H₂, H₂O hay các hydrocarbon CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈,... được quan tâm nghiên cứu [10-16]. Ví dụ, năm 2012, T. I. Yacovitch đã nghiên cứu phản ứng giữa F với H₂ và CH₄ bằng phương pháp phổ SEVI (slow electron velocity-map imaging). Kết quả cho thấy đều tạo thành HF theo phản ứng: F + H₂ → HF + H và F + CH₄ → HF + CH₃ [15]. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu lý thuyết trước đó của J. C. Polanyi (năm 1977) khi cho rằng tạo thành trạng thái chuyển tiếp F...H...H trước khi phân cắt thành HF + H và nghiên cứu của J. C. Corchado (năm 1996) cho thấy phản ứng với CH₄ thông qua trạng thái chuyển tiếp tương tự F...H...CH₃ [14]. Phản

ứng F + CD₄ cũng đã được nghiên cứu thực nghiệm cho thấy có sự tạo thành DF và CD₃[•], đồng thời hàng rào năng lượng xác định được khoảng 0,5 kcal/mol [10-16]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu lý thuyết bề mặt thế năng (PES), cấu trúc hình học các trạng thái chuyển tiếp (TS), trạng thái trung gian (IS), sản phẩm phản ứng (PR) và các thông số nhiệt động quan trọng của phản ứng HCNO với nguyên tử F giúp làm rõ hơn các hiểu biết về phản ứng của HCNO cũng như F.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

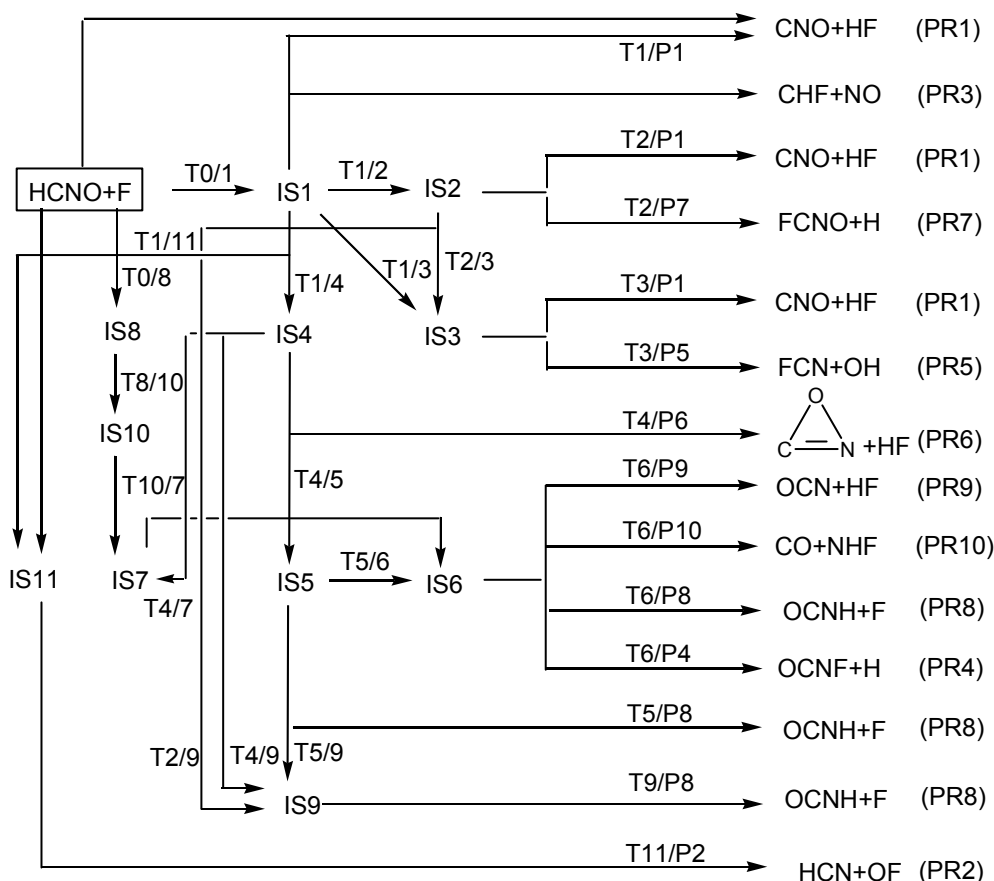
Cấu trúc các cấu tử được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). Đây là phương pháp sử dụng khá phổ biến hiện nay vì phương pháp này giúp giảm được độ nhiễu spin và cho kết quả phù hợp khá tốt so với thực nghiệm [6-8, 17-19]. Năng lượng tương quan của mỗi cấu tử trong PES được hiệu chỉnh đối với các năng lượng dao động điểm không (ZPVE). Đối với bước không có hàng rào năng lượng, chúng tôi thực hiện thủ tục scan bằng việc tính toán đường cong thế năng ở cùng mức lý thuyết dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å. Các cấu tử tìm thấy, trước hết, được kiểm tra bằng việc phân tích tần số dao động. Trong đó, tất cả các tần số dao động của

các chất đầu (RA), trạng thái trung gian (IS) và sản phẩm (PR) đều phải là số thực; các trạng thái chuyển tiếp (TS) đều phải có một và chỉ một tần số dao động ảo [6-8]. Ngoài ra, các trạng thái chuyển tiếp còn được kiểm tra bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Các phép tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 2003 [20]. Từ các kết quả, tiến hành tính các đại lượng nhiệt động ΔH^0_{298pu} , ΔG^0_{298pu} , ΔS^0_{298pu} đối với mỗi đường phản ứng và so sánh với các giá trị tính từ dữ liệu thực nghiệm có sẵn [21, 22].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã đưa ra sơ đồ phản ứng HCNO + F như sau:

Trên sơ đồ và bề mặt thế năng, chất phản ứng (HCNO, F) được kí hiệu là RA, chất trung gian được kí hiệu là IS_i (IS₁, IS₂, ..., IS₁₁), các trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là T_x/y (T₀/8 nổi bật nhất ở đầu và trạng thái chuyển tiếp IS₈, T₁/P₁ nổi bật nhất ở cuối IS₁ với sản phẩm PR₁, ...), các sản phẩm được kí hiệu là PR_i (PR₁, PR₂, ..., PR₁₀).



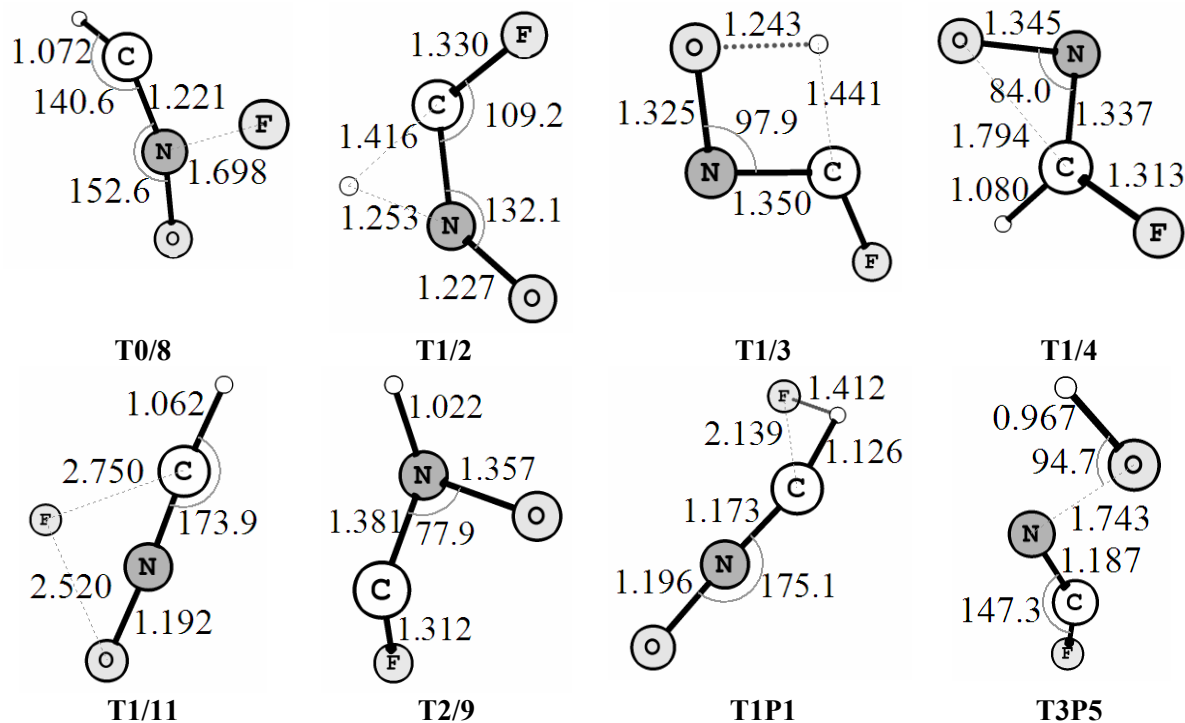
Hình 1: Sơ đồ phản ứng của HCNO + F

Nguyên tử F có một e độc thân có bốn khả năng tấn công vào các vị trí H, C, N và O trong phân tử HCNO, trong đó, chỉ ở N là có trạng thái chuyển tiếp (T₀/8, hình 3). T₀/8 có tần số ảo duy nhất 514i ứng với sự hình thành liên kết F-N, độ dài liên kết F-N là 1,698Å, phù hợp với độ dài của trạng thái chuyển tiếp hình thành liên kết F-N. Năng lượng của T₀/8 cao hơn RA và IS₈ với năng lượng tương quan lần lượt là 5,8 kcal/mol, 0,0 kcal/mol và 4,6 kcal/mol, phù hợp với năng lượng của trạng thái chuyển tiếp. Kết quả tọa độ nội phản ứng (IRC) cũng cho thấy T₀/8 nổi bật nhất ở đầu và trạng thái chuyển tiếp IS₈ (HCN(F)O). Ở T₀/8, S² ≈ 0,77 cho thấy độ nhiễu spin không đáng kể và các cấu trúc

khác cũng có kết quả tương tự. Điều này cho thấy việc sử dụng phương pháp B3LYP ở đây là hợp lý và do đó, phương pháp này được sử dụng khá phổ biến để nghiên cứu hệ phản ứng pha khí [6-8]. Như vậy, phản ứng của F vào N trong HCNO là khó khăn hơn cả. Điều này là hợp lý, vì nguyên tử N trong HCNO đã bão hòa hóa trị. Trong phản ứng HCNO+OH^{*}, Miller cũng đã chỉ ra rằng, có ba hướng phản ứng của O trong OH với H, C và O trong HCNO, mà không phản ứng vào nguyên tử N [8]. Hoặc phản ứng của HCNO với các gốc khác như H, CH₃^{*}, NH₂^{*}, ... [17, 18] cũng cho thấy phản ứng ở N có hàng rào năng lượng cao và trạng thái trung gian kém ổn định.

Ba hướng phản ứng còn lại vào các nguyên tử H, C và O đều không có trạng thái chuyển tiếp. Điều này đã được xác nhận bởi đường cong thế năng được tính ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với

của HCNO cũng gặp ở các phản ứng khác của HCNO như với OH^\bullet , NH_2^\bullet , CH_3^\bullet , H, ... và được giải thích là do C chưa bão hòa hóa trị, nên dễ dàng tạo thêm liên kết. Ví dụ, trong phản ứng $\text{HCNO} + \text{OH}^\bullet$, Song Wang [7] cho thấy hướng phản

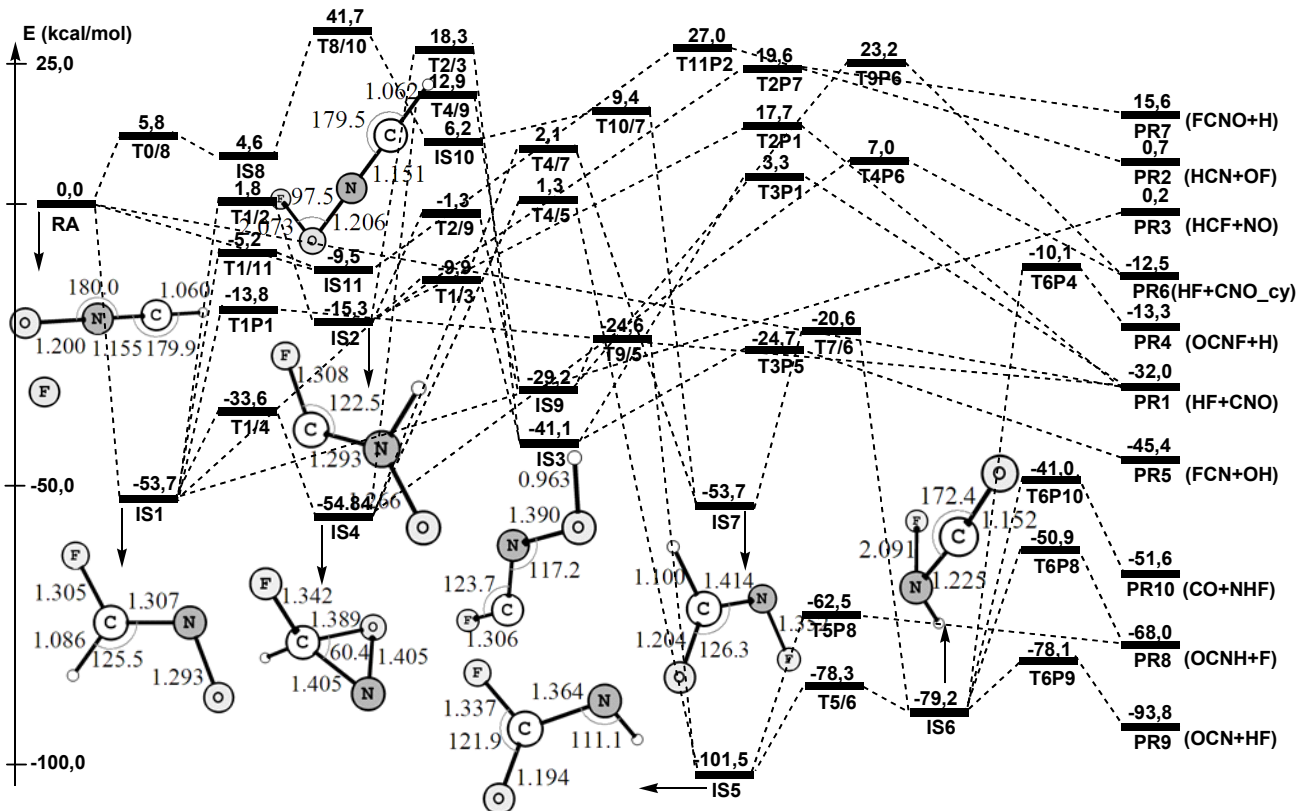


Hình 2: Hình học được tính ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) của một số trạng thái chuyển tiếp (TS) trong sơ đồ phản ứng $\text{HCNO} + \text{F}$. (Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ ($^\circ$)).

bước nhảy 0,1 Å, và phù hợp với các nghiên cứu về phản ứng của nguyên tử và phân tử flo [10, 14, 15]. Theo đó, F_2 và F do có khả năng phản ứng mạnh, nên phản ứng có hàng rào năng lượng thấp hoặc không có hàng rào và hằng số tốc độ lớn [10-16]. Đồng thời cũng phù hợp với các nghiên cứu về phản ứng của HCNO: khi phản ứng với gốc OH^\bullet , một tác nhân phản ứng mạnh, thì không có barrier [7], còn phản ứng với các gốc yếu hơn như NH_2^\bullet , CH_3^\bullet , ... thì đều có các barrier, trong đó barrier ở CH_3 cao hơn NH_2 [17, 18]. Khi F tấn công vào H sẽ xảy ra phản ứng tách trực tiếp tạo thành HF và CNO^\bullet (PR1: -32,0 kcal/mol). Khi F tấn công vào O tạo thành trạng thái chuyển tiếp IS11 (HCNOF : -9,5 kcal/mol), rồi tiếp tục bị phân hủy thành PR2 ($\text{HCN} + \text{FO}^\bullet$: 0,7 kcal/mol) qua hàng rào T11P2 (27,0 kcal/mol) hoặc đồng phân hóa thành IS1 (HC(F)NO) qua hàng rào T1/11 (-5,2 kcal/mol). Khi F tấn công vào C tạo thành giếng thế sâu nhất tương ứng với trạng thái trung gian IS1 (HC(F)NO : -53,7 kcal/mol). Sự tạo thành trạng thái có năng lượng thấp nhất ở C trong bốn hướng phản ứng đầu vào

ứng ở C có năng lượng thấp nhất, tạo thành sản phẩm chính và kết quả tính toán này phù hợp khá tốt với thực nghiệm của Feng [1]. Trạng thái trung gian IS1 này lại có thể đồng phân hóa thành các trạng thái trung gian khác hoặc phân tách thành sản phẩm. Ví dụ, liên kết C-N trong IS1 có thể bị đứt gãy theo đường không có trạng thái chuyển tiếp tạo thành: HCF: và NO (PR3). Hoặc H trong IS1 chuyển vị từ C sang nguyên tử F bên cạnh, đồng thời phá vỡ liên kết C-F qua trạng thái chuyển tiếp T1P1 (-13,8 kcal/mol) thu được HF và CNO^\bullet (PR1). Hoặc H trong IS1 chuyển vị từ C sang O qua T1/3 (-9,9 kcal/mol) tạo thành trạng thái trung gian IS3 FCNOH : -41,1 kcal/mol. Hay H chuyển vị từ C sang N bên cạnh qua trạng thái chuyển tiếp T1/2 (1,8 kcal/mol) tạo thành IS2 FCN(H)O : -15,3 kcal/mol; ... Sau khi khảo sát các khả năng chuyển vị, phân cắt của các sản phẩm trung gian được PES ở hình 3.

Từ PES, có thể thấy có 10 đường phản ứng tạo thành các sản phẩm PR1-PR10, trong đó 3 đường ưu tiên nhất là các đường tạo thành PR1 ($\text{CNO}^\bullet + \text{HF}$), PR3 (HCF: + NO) và PR5 ($\text{FCN} + \text{OH}^\bullet$) vì có năng



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

lượng thấp nhất. Tiếp theo đến các đường PR4 (OCNF + H), PR6 (HF + \cdot CNO_{cy}), PR8 (OCNH + F), PR9 (OCN \cdot + HF), PR10 (CO + NHF \cdot). Và có năng lượng cao nhất là các đường PR2 (HCN + OF \cdot) và PR7 (FCNO + H).

Các đường tạo thành PR1 (CNO \cdot + HF), PR3 (HCF: + NO) và PR5 (FCN + OH \cdot): Các đường này đều được tạo thành theo nhiều cách khác nhau. Với PR1, trước tiên có thể được dễ dàng tạo thành trực tiếp từ chất đầu (RA) khi nguyên tử F tách H trong HCNO mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp; hoặc chất đầu tạo thành IS1, rồi phân hủy thành PR1 qua T1P1 như đã phân tích ở trên. Quá trình này là dễ dàng vì bước đầu tiên không có trạng thái chuyển tiếp và tỏa nhiệt, bước thứ hai có trạng thái chuyển tiếp khá ổn định, năng lượng thấp hơn khá nhiều so với chất đầu. Năng lượng bước trước giúp hệ dễ dàng vượt qua hàng rào này. Ngoài ra, PR1 còn có thể hình thành theo các cách khác: IS1 đồng phân hóa thành IS2 hoặc IS3 như đã phân tích ở trên. Sau đó, các nguyên tử H tách cùng nguyên tử F trong IS2 hoặc IS3 tạo thành PR1 qua các trạng thái chuyển tiếp tương ứng là T2P1 (17,7 kcal/mol) và T3P1 (3,3 kcal/mol), Tuy nhiên, các đường này đều có năng lượng cao. Do đó, hai đường phản ứng chính tạo thành PR1 là RA \rightarrow PR1 hoặc RA \rightarrow IS1 \rightarrow PR1. Với PR5, con đường chủ yếu tạo thành PR5 là khi chất đầu phản ứng thành IS1, rồi đồng phân

hóa thành IS3 như đã phân tích ở trên. Sau đó, liên kết N-O trong IS3 dễ dàng bị đứt gãy qua T3P5 (-24,7 kcal/mol) tạo thành FCN và gốc OH (PR5: -45,4 kcal/mol). PR3 lại được hình thành do sự phân cắt liên kết C-N trong IS1 thành HCF \cdot và NO (PR3: 0,2 kcal/mol). Đây là bước không có trạng thái chuyển tiếp được xác nhận bởi đường cong thế năng được tính ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å và cũng phù hợp với cấu trúc của HCF: và NO khi cả hai đều có electron độc thân. Hai đường PR3 và PR5 như sau: RA \rightarrow IS1 \rightarrow PR3; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS3 \rightarrow PR5. Rõ ràng, các đường PR1 và PR5 có năng lượng thấp nhất. Còn đường PR3 chỉ cao hơn hàng rào T1P1 ở đường PR1 khoảng 10 kcal/mol và lại là đường không có trạng thái chuyển tiếp nên có thể cạnh tranh với đường này về mặt động học. Điều này tương tự như phản ứng HCNO + OH \cdot ; hoặc HCOOH + O(¹D);

Các đường phản ứng tạo thành PR4 (OCNF + H), PR6 (HF + \cdot CNO_{cy}), PR8 (OCNH + F), PR9 (OCN \cdot + HF), PR10 (CO + NHF \cdot): PR6 chủ yếu được tạo thành khi O trong IS1 dễ dàng phản ứng với C tạo thành vòng 3 cạnh IS4 (FC(H)NO_{cy}: -54,8 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp T1/4 (-33,6 kcal/mol). Nguyên tử H trong IS4 có thể chuyển vị từ C sang nguyên tử F bên cạnh và đứt liên kết C-F qua T4P6 (7,0 kcal/mol) tạo thành HF

và vòng 3 cạnh CNO_{cy} (PR6: -12,5 kcal/mol). Các đường PR4, PR8, PR9 và PR10 được hình thành từ IS6 (OCN(H)F) chủ yếu theo con đường sau: từ chất đầu tạo thành IS1 và đồng phân hóa thành vòng ba cạnh IS4 (FC(H)NO_{cy}) như đã phân tích ở trên. Sau đó, H chuyển vị từ C sang N bên cạnh, đồng thời đứt gãy liên kết C-N qua trạng thái chuyển tiếp T4/5 (1,3 kcal/mol) tạo thành IS5 (OC(F)NH: -101,5 kcal/mol). Liên kết F-C trong IS5 dễ dàng bị đứt gãy qua T5P8 (-62,5 kcal/mol) thành OCNH + F (PR8: -68,0 kcal/mol). Hoặc, IS5 đồng phân hóa do chuyển vị F từ C sang N qua T5/6 (-78,3 kcal/mol) thành IS6 (OCN(H)F: -79,2 kcal/mol) rồi phân hủy thành PR4 (OCNF + H: -13,3 kcal/mol), PR9 (OCN* + HF: -93,8 kcal/mol) và PR10 (CO + NHF*: -51,6 kcal/mol) qua các trạng thái chuyển tiếp T6P4 (-10,1 kcal/mol), T6P9 (-78,1 kcal/mol) và T6P10 (-41,0 kcal/mol) tương ứng. Vậy, hướng ưu tiên nhất của các đường này như sau: RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS4 \rightarrow PR6; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS4 \rightarrow IS5 \rightarrow PR8; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS4 \rightarrow IS5 \rightarrow IS6 \rightarrow PR4; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS4 \rightarrow IS5 \rightarrow IS6 \rightarrow PR9; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS4 \rightarrow IS5 \rightarrow IS6 \rightarrow PR10.

Đường phản ứng tạo thành PR2 (HCN + OF*), PR7 (FCNO + H): Đây là các sản phẩm có năng lượng và hàng rào năng lượng cao. Cụ thể, PR2 (0,7 kcal/mol) được hình thành từ sự phân hủy của IS11 (HCNOF: -9,5 kcal/mol) do sự đứt gãy liên kết N-O qua hàng rào T11P2 (27,0 kcal/mol) như đã phân tích ở trên. PR7 (15,6 kcal/mol) được hình thành do IS2 (FCN(H)O: -15,3 kcal/mol) đứt gãy liên kết N-H qua T2P7 (19,6 kcal/mol): RA \rightarrow IS11 \rightarrow PR2; RA \rightarrow IS1 \rightarrow IS2 \rightarrow PR7.

Từ các thông số nhiệt động và năng lượng phân tử của các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng xác định được các giá trị $\Delta H^0_{298\text{pu}}$, $\Delta G^0_{298\text{pu}}$, $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ đối với mỗi đường phản ứng. Kết quả giá trị tính lý thuyết và giá trị tính từ dữ liệu thực nghiệm [20, 21]

cho thấy việc áp dụng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p) ở đây là hợp lý.

Bảng thông số nhiệt động cho thấy trừ PR7, tất cả các đường còn lại đều có $\Delta G^0_{298\text{pu}} < 0$ nên có thể xảy ra về mặt nhiệt động. Các đường đều có $\Delta S^0_{298\text{pu}} > 0$, phản ứng sẽ thuận lợi khi ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, các giá trị $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ và $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ khác nhau khá nhiều nên khả năng xảy ra của các đường này là khác nhau.

Các đường tạo thành PR1 (HF + CNO*), PR3 (CHF: + NO) và PR5 (FCN + OH*): đều có $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ dương, $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ âm, do vậy $\Delta G^0_{298\text{pu}} < 0$, phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động, nhiệt độ tăng phản ứng sẽ thuận lợi hơn. Mặt khác, ba đường này có hàng rào năng lượng thấp nhất như đã phân tích ở trên, nên các đường PR1, PR3 và PR5 sẽ là những đường được ưu tiên nhất. Vì vậy, sản phẩm chính đo được sẽ là HF, NO, OH*. Điều này cũng phù hợp với phản ứng của F với hợp chất chứa H như H₂, CH₄, C₂H₆, ... khi sản phẩm chính của phản ứng là HF [10-16].

Các đường tạo thành PR4 (OCNF + H), PR6 (HF + *CNO_{cy}), PR8 (OCNH + F), PR9 (OCN* + HF), PR10 (CO + NHF*): đều có $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ dương, $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ âm, do vậy $\Delta G^0_{298\text{pu}} < 0$, phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động, nhiệt độ tăng phản ứng sẽ thuận lợi hơn. Tuy nhiên, hàng rào năng lượng của các đường này khá cao so với ba đường trên như đã phân tích. Điều này cho phép ta dự đoán các đường này có thể có mặt trong sản phẩm, nhưng sự đóng góp vào sản phẩm là không nhiều ở 298 K, và sự đóng góp này sẽ tăng lên khi phản ứng ở nhiệt độ cao bởi khi đó, các chất dễ dàng hơn trong việc vượt qua hàng rào tạo thành sản phẩm.

Đường tạo thành PR2 (HCN + OF*), PR7 (FCNO + H): Đường PR2 có $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ lớn (16,3 cal/mol.K), $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ âm, phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động, nhiệt độ tăng phản ứng sẽ thuận lợi hơn. Tuy nhiên, hàng rào năng lượng của đường này rất

Bảng 1: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$, $\Delta H^0_{298\text{pu}}$, $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng theo B3LYP/6-311++G(3df,2p) và $\Delta H^0_{\text{pu}}^{(*)}$ tính từ dữ liệu thực nghiệm [20, 21]

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	$\Delta S^0_{298\text{pu}}$, cal/mol.K	$\Delta G^0_{298\text{pu}}$, kcal/mol	$\Delta H^0_{298\text{pu}}$, kcal/mol	$\Delta H_{\text{pu}}^{(*)}$, kcal/mol	
HCNO+F \rightarrow HF + CNO*	PR1	3,8	-32,7	-31,6	-30,4	
	HCN + OF*	PR2	16,3	-4,1	0,6	-
	CHF: + NO	PR3	20,1	-5,5	0,3	-
	OCNF + H	PR4	9,3	-16,0	-13,3	-
	FCN + OH*	PR5	13,7	-49,3	-45,3	-
	HF + *CNO _{cy}	PR6	18,3	-17,6	-12,3	-
	FCNO + H	PR7	8,3	13,2	15,7	-
	OCNH + F	PR8	10,8	-71,4	-68,3	-68,6
	OCN* + HF	PR9	13,3	-97,7	-93,8	-
	CO + NHF*	PR10	20,0	-57,3	-51,5	-

cao (T11P2: 27,0 kcal/mol). Do đó, không thể cạnh tranh được với các đường có năng lượng thấp như đã phân tích, cho phép ta dự đoán đường PR2 không thể đóng góp vào sản phẩm nhất phản ứng là ở nhiệt độ thấp. Với đường PR7, do $\Delta G_{298\text{pu}}^0 > 0$, $\Delta S_{298\text{pu}}^0$ nhỏ (8,3 cal/mol.K), vì vậy, đường PR7 không xảy ra về mặt nhiệt động ở nhiệt độ thường hay nhiệt độ cao.

Vậy, dựa vào PES và thông số nhiệt động có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các đường phản ứng như sau: PR1, PR3, PR5 > PR4, PR6, PR8, PR9, PR10 > PR2, PR7.

4. KẾT LUẬN

Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng HCNO+F tạo thành 10 đường sản phẩm từ PR1 đến PR10. Thông qua đó đưa ra được các tham số cấu trúc hình học của mỗi cấu tử. Từ PES thu được có thể dự đoán: các đường phản ứng PR2 (HCN+OF[•]) và PR7 (FCNO+H) không tham gia tạo sản phẩm; các đường phản ứng PR4 (OCNF+H), PR6 (HF+[•]CNO_{cy}), PR8 (OCNH+F), PR9 (OCN[•]+HF) và PR10 (CO+NHF[•]) có thể đóng góp một phần ở nhiệt độ thấp và sự đóng góp này rõ ràng hơn nếu phản ứng ở nhiệt độ cao; các đường phản ứng PR1 (CNO[•]+HF), PR3 (HCF:+NO) và PR5 (FCN+OH[•]) chiếm ưu thế nhất. Ngoài ra cũng đã tính được các giá trị $\Delta H_{298\text{pu}}^0$, $\Delta G_{298\text{pu}}^0$, $\Delta S_{298\text{pu}}^0$ cho tất cả các đường phản ứng. Các giá trị hiệu ứng nhiệt tính được phù hợp khá tốt với các giá trị tính từ dữ liệu thực nghiệm có sẵn.

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

- Wenhui Feng, Justin P. Meyer, and John F. Hershberger. *Kinetics of OH+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 4458-4464 (2006).
- 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).
- Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of CN+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 12184-12190 (2006).
- Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of NCO+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 3831-3835 (2007).
- Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of O+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 10654-10659 (2007).
- Yang Gao, Xiu-Juan Jia, Sha Li, Yan-Bo Yu, Rong-Shun Wang, Xiu-Mei Pan. *Theoretical study on the singlet and triplet potential energy surfaces of NH (X³Σ) + HCNO reaction*, Theor. Chem. Acc., **127**, 81-94 (2010).
- 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).
- JA. Miller, SJ. Klippenstein, P. Glarborg. *A kinetic issue in reburning: The fate of HCNO*, Combustion and Flame, **135**, 357 (2003).
- Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huế. *Nghiên cứu lý thuyết phản ứng của axit fulminic với oxit nguyên tử*, Tạp chí Hóa học, **47(2A)**, 491-495 (2009).
- Layfield JP, Sweeney AF, Troya D. *Direct-dynamics study of the F+CH₄, C₂H₆, C₃H₈, and i-C₄H₁₀ reactions*, J. Phys. Chem A., **113**, 4294 (2009).
- H. Bernhard Schlegel, Kallash C. Bhalla, and William L. Hase. *Ab Initio Molecular Orbital Studies of H + C₂H₄ and F + C₂H₄. 2. Comparison of the Energetics*, J. Phys. Chem., **86**, 4883 (1982).
- Michael P. Deskevich, David J. Nesbitt, and Hans-Joachim Werner. *Dynamically weighted multi-configuration self-consistent field: Multistate calculations for F+H₂O→HF+OH reaction paths*, J. Chem. Phys., **120**, 7281 (2004).
- M. Maneshkarimi, H. Heydtmann. *Infrared chemiluminescence in the systems F+CH₄ and F+CH₂F₂. The effect of secondary reaction*, Chemical Physics Letters, **234**, 182 (1995).
- John C. Polanyi and Jerry L. Schreiber. *The reaction of F+H₂→HF+H. A case study in reaction dynamics*, Faraday Discuss. Chem. Soc., **62**, 267 (1977).
- Tara I. Yacovitch, Etienne Garand, Jongjin B. Kim, Christian Hock, Thomas Theis and Daniel M. Neumark. *Vibrationally resolved transition state spectroscopy of the F+H₂ and F+CH₄ reactions*, Faraday Discuss., **157**, 399 (2012).
- Qin Ran, Chung Hsin Yang, Yuan T Lee, I-Chung Lu, Guanlin Shen, Ling Wang, Xueming Yang, *Molecular beam studies of the F atom reaction with propyne: site specific reactivity*, J. Chem. Phys., **122**, 44307 (2005).
- Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết sự tạo sản phẩm Hydro, metan, etylen và axetilen (H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂) từ phản ứng của axit fulminic với gốc metyl*, Tạp chí Hóa học, **51(2C)**, 858-863 (2013).
- Nguyễn Trọng Nghĩa, Phạm Văn Tiến, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết sự tạo sản phẩm nước (H₂O) và hydro nguyên tử (H) từ phản ứng của axit fulminic với gốc NH₂*, Tạp chí Hóa học, **50(6)**, 711-716 (2013).

19. 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).
20. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA (2003).
21. W. Malcolm, Jr. Chase. *Nist-Janaf thermochemical Tables*, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA (1998).
22. 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).

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.