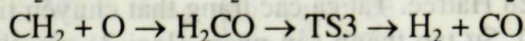
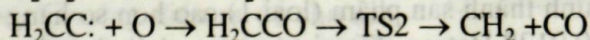
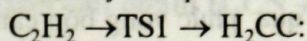


KHẢO SÁT MỘT SỐ KHẢ NĂNG XẢY RA PHẢN ỨNG CỦA HỆ $C_2H_2 + O$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC LƯỢNG TỬ

Nguyễn Hữu Thọ, Trần Thành Huế
 Khoa Hoá học, trường ĐHSPT Hà nội

It was obtained : HF energies, zero-point energies, total energies, energies of some points on each reaction path,...; distances of some atom pairs, bonding angles of some atom groups by using DFT/B3LYP with basic set of functions 6-311++G**. According to these data, three reaction paths were constructed. The above results have confirmed the reasonableness of our opinion on the formation of CO from $C_2H_2 + O$ as follows:

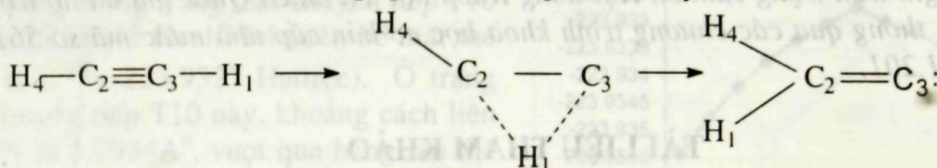


MỞ ĐẦU

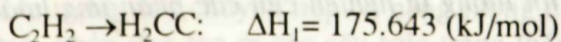
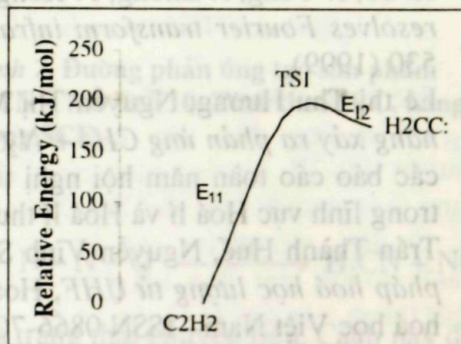
Đi sâu vào khảo sát cơ chế của các phản ứng hoá học là điều rất quan trọng, giúp ta có những tác động thích hợp nhằm điều chỉnh hướng, hàm lượng sản phẩm như mong muốn. Hiện nay con đường phản ứng của những hydrocacbon có khối lượng phân tử thấp tạo thành CO vẫn chưa được hiểu rõ ràng[1]. Bằng con đường thực nghiệm một số tác giả đã xác định được, với hệ nhiên liệu $C_2H_2 + O$ trong quá trình phản ứng sẽ tạo ra CH_2 , CO....Tuy nhiên họ chưa đưa ra được một sơ đồ cơ chế đầy đủ cho sự tạo thành các chất đó. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về một số khả năng xảy ra phản ứng của hệ nhiên liệu trên bằng cách sử dụng phương pháp DFT/B3LYP với bộ hàm cơ sở là 6-311++G** trong phần mềm Gaussian 98.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

- Quá trình 1 (isomer hoá): $C_2H_2 \rightarrow TS1 \rightarrow H_2CC:$ (Vinylidene)



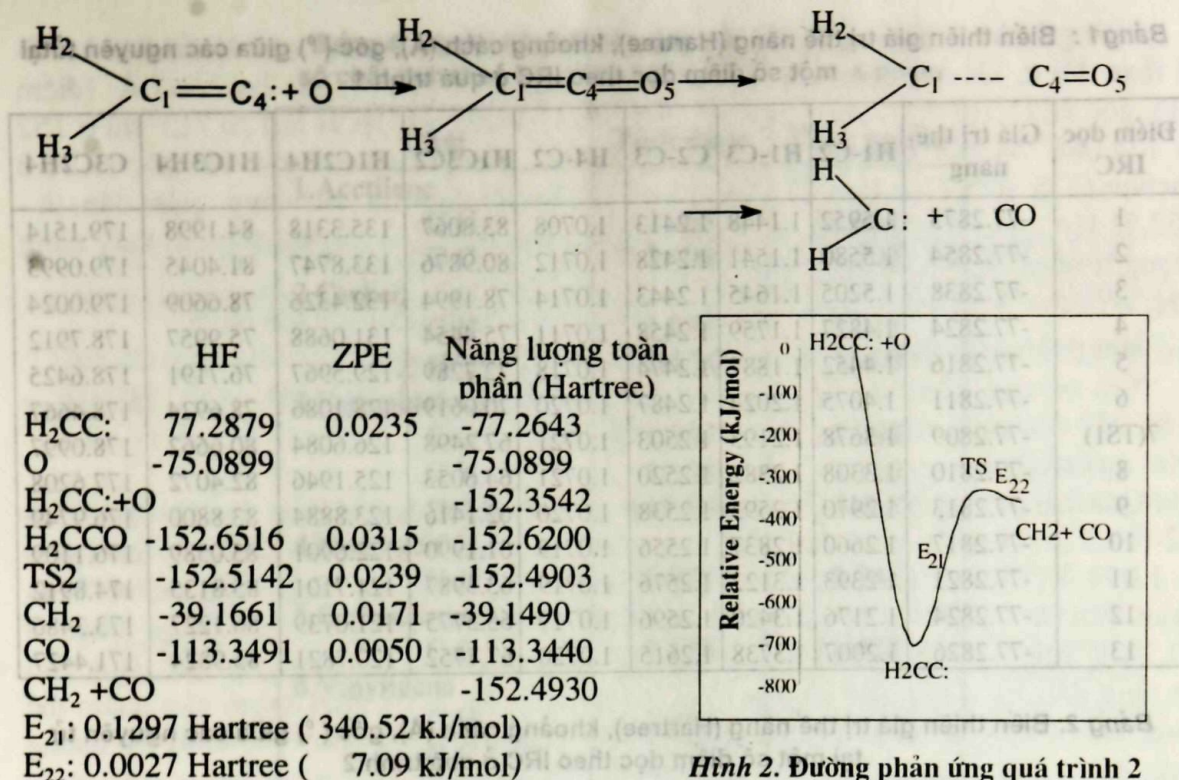
	HF (Hartree)	ZPE (Hartree)	Năng lượng toàn phần (Hartree)
C_2H_2	-77.3567	0.0255	-77.3312
TS1	-77.2809	0.0210	-77.2599
$H_2CC:$	-77.2879	0.0235	-77.2643
E_{11} : 0.0713 Hartrees	(187.195 kJ/mol)		
E_{12} : 0.0044 Hartrees	(11.552 kJ/mol)		



Hình 1. Đường phản ứng quá trình 1

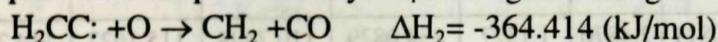
Kết quả tính IRC được thống kê ở bảng 1.

-Quá trình 2: $H_2CC: + O \rightarrow H_2CCO$ (Keten) $\rightarrow TS2 \rightarrow CH_2 + CO$

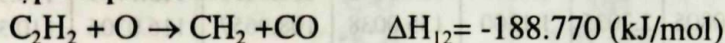


Hình 2. Đường phản ứng quá trình 2

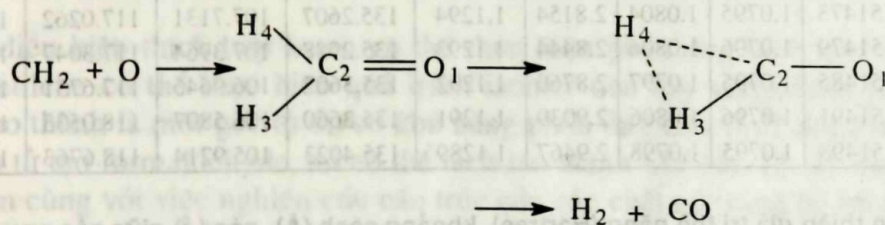
Kết quả tính IRC quá trình này được thống kê ở bảng 2.



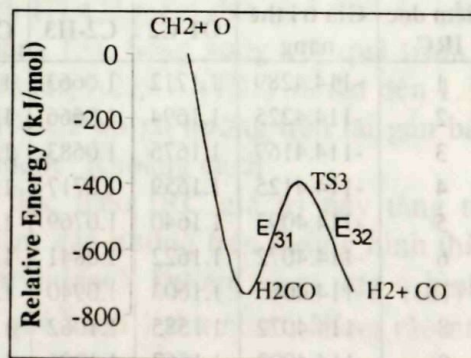
Kết hợp cả quá trình 1 và 2



-Quá trình 3: $\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ (formaldehyde) $\rightarrow \text{TS}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$



	HF	ZPE	Năng lượng toàn phần (Hartree)
$\text{CH}_2 + \text{O}$			-114.2389
H_2CO	-114.5418	0.0265	-114.5153
TS_3	-114.4065	0.0185	-114.3879
H_2	-1.1796	0.0101	-1.1695
$\text{H}_2 + \text{CO}$			-114.5135
$E_{31}:$	0.1274 Hartree (334.48 kJ/mol)		
$E_{32}:$	0.1256 Hartree (329.76 kJ/mol)		
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\Delta H_3 = -720.951 \text{ (kJ/mol)}$		



Hình 3. Đường phản ứng quá trình 3

Kết quả tính IRC quá trình này được thống kê ở bảng 3.

Bảng 1 : Biến thiên giá trị thế năng (Hartree), khoảng cách (Å), góc (°) giữa các nguyên tử tại một số điểm dọc theo IRC ở quá trình 1

Điểm dọc IRC	Giá trị thế năng	H1-C2	H1-C3	C2-C3	H4-C2	H1C3C2	H1C2H4	H1C3H4	C3C2H4
1	-77.2875	1.5952	1.1448	1.2413	1.0708	83.8067	135.3318	84.1998	179.1514
2	-77.2854	1.5580	1.1541	1.2428	1.0712	80.9876	133.8747	81.4045	179.0993
3	-77.2838	1.5205	1.1645	1.2443	1.0714	78.1994	132.4326	78.6609	179.0024
4	-77.2824	1.4827	1.1759	1.2458	1.0711	75.4454	131.0688	75.9957	178.7912
5	-77.2816	1.4452	1.1887	1.2474	1.0718	72.7289	129.5967	76.7191	178.6425
6	-77.2811	1.4075	1.2024	1.2487	1.0720	70.0619	128.1086	78.6924	178.4667
7(TS1)	-77.2809	1.3678	1.2193	1.2503	1.0721	67.2498	126.6084	80.6662	178.0997
8	-77.2810	1.3308	1.2382	1.2520	1.0721	64.6053	125.1946	82.4072	177.6208
9	-77.2813	1.2970	1.2593	1.2538	1.0720	62.1416	123.8884	83.8800	176.9749
10	-77.2817	1.2660	1.2837	1.2556	1.0719	61.1990	122.6901	85.0589	176.1109
11	-77.2821	1.2393	1.3122	1.2576	1.0719	63.3987	121.7101	85.8135	174.8912
12	-77.2824	1.2176	1.3420	1.2596	1.0719	65.5775	121.0739	86.1227	173.3486
13	-77.2826	1.2007	1.3738	1.2615	1.0720	67.7752	120.7821	85.9824	171.4427

Bảng 2: Biến thiên giá trị thế năng (Hartree), khoảng cách (Å), góc (°) giữa các nguyên tử tại một số điểm dọc theo IRC ở quá trình 2

Điểm dọc IRC	Giá trị thế năng	C1-H2	C1-H3	C1-C4	C4-O5	H2C1H3	H2C1C4	H3C1C4	C1C4O5
1(TS2)	-152.51416	1.0796	1.0811	2.4870	1.1327	134.0879	110.7499	115.1622	114.2192
2	-152.51433	1.0795	1.0807	2.6284	1.1309	134.7735	109.6879	115.5386	111.5899
3	-152.51441	1.0796	1.0806	2.6671	1.1306	134.9142	109.3079	115.7779	110.9217
4	-152.51449	1.0795	1.0805	2.7035	1.1300	135.0038	108.9657	116.0306	110.3427
5	-152.51457	1.0798	1.0805	2.7399	1.1298	135.1190	108.5959	116.2852	109.7615
6	-152.51465	1.0796	1.0805	2.7768	1.1297	135.1938	108.1678	116.6384	109.1935
7	-152.51473	1.0795	1.0804	2.8154	1.1294	135.2607	107.7131	117.0262	108.6313
8	-152.51479	1.0796	1.0806	2.8444	1.1293	135.2988	107.3964	117.3047	108.2292
9	-152.51485	1.0795	1.0797	2.8760	1.1292	135.3602	106.9646	117.6751	107.8053
10	-152.51491	1.0796	1.0806	2.9039	1.1291	135.3660	106.5807	118.0533	107.4489
11	-152.51498	1.0795	1.0798	2.9467	1.1289	135.4023	105.9214	118.6763	106.9624

Bảng 3: Biến thiên giá trị thế năng (Hartree), khoảng cách (Å), góc (°) giữa các nguyên tử tại một số điểm dọc theo IRC ở quá trình 3

Điểm dọc IRC	Giá trị thế năng	O1-C2	C2-H3	C2-H4	H3-H4	O1C2H3	O1C2H4	O1H3H4	C2H3H4
1	-114.4289	1.1712	1.0663	1.5416	1.5283	178.3883	112.6056	71.1924	70.3488
2	-114.4225	1.1694	1.0666	1.5675	1.4964	178.6328	112.5455	72.5393	73.2543
3	-114.4169	1.1676	1.0683	1.5923	1.4627	175.6336	112.5185	73.9350	76.2048
4	-114.4125	1.1659	1.0717	1.6159	1.4269	172.6596	112.5030	75.3693	79.1943
5	-114.4092	1.1640	1.0769	1.6383	1.3894	169.6760	112.5127	76.8420	82.2053
6	-114.4072	1.1622	1.0841	1.6595	1.3499	166.7130	112.5574	78.3506	85.2262
7 (TS3)	-114.4065	1.1603	1.0940	1.6803	1.3067	163.6454	112.6288	79.9610	88.3803
8	-114.4072	1.1585	1.1062	1.6998	1.2618	160.6252	112.7224	81.5993	91.5123
9	-114.4092	1.1567	1.1206	1.7172	1.2172	157.8105	112.8463	83.1754	94.4484
10	-114.4125	1.1548	1.1378	1.7334	1.1711	155.0793	113.0024	84.7456	97.2999
11	-114.4169	1.1531	1.1573	1.1748	1.1237	152.4441	113.1813	86.3125	100.0645
12	-114.4224	1.1512	1.1798	1.7625	1.0754	149.9162	113.3853	87.8448	102.6978
13	-114.4288	1.1493	1.2051	1.7762	1.0266	147.4953	113.5938	89.3416	105.1980

Bảng 4: Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°) của một số chất tính theo B3LYP/6-311++G và thực nghiệm**

Chất	Tính được	Thực nghiệm
1.Acetilene		
C-H	1.063	1.061
C-C	1.199	1.203
2.Cacben		
C-H	1.079	1.078
∠ HCH	135.36	136.0
3.Formaldehyde		
C-O	1.202	1.208
C-H	1.108	1.116
∠ HCH	115.984	116.5
4.Hydrogen H ₂		
H-H	0.744	0.741
5.CarbonOxide		
C-O	1.128	1.128
6.Vinylidene		
C-H	1.089	
C-C	1.295	
∠ HCH	118.819	
∠ HCC	120.550	
7.Keten		
C-H	1.080	
C-C	1.311	
C-O	1.161	
∠ HCH	120.713	
∠ HCC	119.643	

Ở điều kiện thích hợp keten có thể thực hiện phản ứng tách tạo thành CH₂+CO [5], acetilene có thể thực hiện quá trình isomer hoá tạo vinylidene [2, 4]. Cacben được tạo thành là một gốc tự do có khả năng phản ứng cao vì dễ dàng kết hợp với oxi nguyên tử tạo formaldehyde, nó có thể tách tạo thành CO +H₂ [3, 4]. Qua những phân tích trên cùng với việc nghiên cứu cấu trúc của các chất có trong hệ nhiên liệu C₂H₂ + O₂, chúng tôi đi đến giả thiết rằng, ở hệ trên xảy ra các quá trình 1,2,3 như trên.

- Xét quá trình 1:

Từ bảng 1 ta thấy, dọc theo IRC, khoảng cách H1-C2 giảm dần từ 1.595 Å (điểm 1) xuống 1.368 Å (TS1) và còn lại 1.201 Å (điểm 13). Song song với quá trình đó khoảng cách H1-C3 tăng dần, từ 1.145 Å (điểm 1) lên 1.219 Å (TS1) và đạt đến 1.374 Å (điểm 13). Khoảng cách các liên kết H1-C2, H4-C2 có xu hướng tiến lại gần bằng nhau phù hợp với độ dài các liên kết C-H ở vinylidene. Khoảng cách C2-C3 tăng dần. Về thể năng của hệ, rõ ràng dọc theo IRC giá trị này tăng từ -77.2875(điểm1), cực đại là -77.2809 (TS1) và giảm dần xuống trên đường hình thành sản phẩm, -77.286 (điểm 13), -77.2879 (gốc vinylidene). Đường phản ứng ở hình 1 cho thấy E₁₁ < E₁₂, ΔH₁= 175.643 (kJ/mol) nên quá trình 1 thu nhiệt. Hàng rào năng lượng của quá trình này là E₁₁ = 187.195 kJ/mol.

Các thay đổi đó phù hợp với sự dịch chuyển của nguyên tử H1 tiến lại gần nguyên tử C2 hơn để tạo thành vinylidene.

- Xét quá trình 2 :

Bảng 2 cho chúng ta biết, khi keten thực hiện quá trình tách các độ dài liên kết C-H thay đổi ít, khoảng cách C1-C4 thay đổi mạnh, từ 2.487 Å (TS2) lên 2.947 Å (điểm 11), góc H2C2H3 được mở rộng dần. Nếu như ở keten góc HCH là 120.713° thì ở TS2 là 134.088° và đến điểm 11 đạt được 135.402° , có nghĩa là rất gần với góc HCH ở cacben (135.36°). Dọc theo IRC từ điểm 1 (TS2) đến điểm 11, thế năng giảm dần, từ -152.51416 còn -152.51498. Qua đường phản ứng ở hình 2, chúng ta nhận thấy năng lượng toàn phần của hệ giảm dần từ $\text{H}_2\text{CC} : +\text{O}$ (-152.3542) đến $\text{CH}_2 + \text{CO}$ (-152.4300), $\Delta\text{H}_2 = -364.414$ (kJ/mol), đây là quá trình toả nhiệt.

Hàng rào năng lượng ở quá trình 2 là $E_{21} = 340.52$ (kJ/mol).

Nếu xét quá trình từ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ dẫn đến hình thành sản phẩm $\text{CH}_2 + \text{CO}$ thì $\Delta\text{H}_{12} = -188.770$ (kJ/mol), đây cũng là quá trình toả nhiệt.

-Xét quá trình 3 :

Qua bảng 3 ta có nhận xét, dọc theo IRC từ điểm 1 đến điểm 13, khoảng cách C2-H4, C2-H3 ngày càng tăng dần, tương ứng là 1.542 Å, 1.066 Å (điểm 1) lên 1.680 Å, 1.094 Å (TS3) và đạt 1.776 Å, 1.205 Å (điểm 13), trong khi đó khoảng cách H3-H4 ngắn dần từ 1.528 Å còn lại 1.027 Å (điểm 13). Góc C2H3H4 ngày càng tăng, từ 70.3488° (điểm 1) lên 105.198° (điểm 13). Trên đường hình thành TS3 thế năng của hệ tăng dần từ -114.4289 (điểm 1) lên -114.4065 (TS3), để hình thành sản phẩm thế năng của hệ lại giảm còn -114.4288 (điểm 13), -114.5135 (sản phẩm $\text{H}_2 + \text{CO}$). Từ đường phản ứng ở hình 3 ta có nhận xét, quá trình từ $\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ năng lượng toàn phần của hệ giảm, $\Delta\text{H}_3 = -720.951$ kJ/mol (Giá trị này ở tài liệu [1] là -178 kcal/mol, xấp xỉ -744 kJ/mol), quá trình này cũng toả nhiệt. Tất cả những điều này đều thuận lợi cho sự tạo thành $\text{H}_2 + \text{CO}$.

Hàng rào năng lượng ở quá trình này là $E_{31} = 334.48$ (kJ/mol).

Các tính toán, phân tích ở trên cho thấy giả thiết hệ phản ứng qua các quá trình 1,2,3 ban đầu là hợp lý.

KẾT LUẬN

Tính được một số giá trị về hình học phân tử của các chất, năng lượng của các quá trình xảy ra trong hệ trên. Từ đó nhận thấy đường phản ứng của hệ nhiên liệu $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ để dẫn đến sản phẩm CO được dự đoán qua các quá trình 1,2,3 có thể hợp lý.

Công trình này được sự hỗ trợ của Hội đồng khoa học tự nhiên Quốc gia qua đề tài cơ bản cấp Nhà nước mã số 561901.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Patti M. Sheaffer and Paul F.Zittel. UV to Near-IR CO Emissions from $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$ and $\text{O} + \text{C}_3\text{O}_2$ Flames at Low Pressure and High Temperature. *J.phys. Chem.*, **104**, 10194- 10201(2000).
- [2]. J.A.Pople. *Molecular Orbital Theories and the Structural Properties of Molecules* Ber, Bunsenges.Phys. Chem., 86, 806- 811(1982).
- [3]. James B.Foresman- Eleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc.PC 14303686, USA (1993).
- [4]. Zdenek Havlas and Rudolf Zahranik. Theoretical Studies of Reaction Mechanism in Chemistry International. *J. Qua. Chem.*,vol.XXVI, 607-619(1984).
- [5]. Trần Quốc Sơn. *Cơ sở lý thuyết Hoá hữu cơ*, Tập 1, NXBGD, 1982.