

Nghiên cứu động học của phản ứng giữa gốc propargyl (C₃H₃) với phân tử nước (H₂O) và gốc hydroxyl (OH) trong pha khí

Study on Kinetics of the Reactions between Propargyl Radical (C₃H₃) and Water Molecule (H₂O) and Hydroxyl Radical (OH) in the Gas Phase

Phạm Văn Tiến* , Nguyễn Ngọc Tuệ

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 26-11-2018; chấp nhận đăng: 20-01-2020

Tóm tắt

Động học phản ứng giữa gốc propargyl với phân tử nước và gốc hydroxyl được nghiên cứu bằng lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (TST), lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến phân (VTST) và RRKM trên cơ sở cơ chế của cả 2 phản ứng đã được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT). Kết quả tính toán chỉ ra rằng hệ phản ứng C₃H₃ + H₂O rất khó xảy ra ở điều kiện thường ($k = 4,10 \times 10^{-34} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ở 300 K, 1atm), trong khi đó hệ phản ứng C₃H₃ + OH xảy ra rất nhanh với hằng số tốc độ $k(T) = 1,39 \times 10^{-11} T^{0,35} \exp(-26,42/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng 300-2100 K. Ngoài ra, kết quả tính hằng số tốc độ của hệ phản ứng thứ hai rất phù hợp với các kết quả thực nghiệm của Hansen và Miller (500-2100 K) cũng như kết quả của Eiteneer và Frenklach (1100-2100 K).

Từ khóa: Động học phản ứng, gốc propargyl, TST, nước, gốc hydroxyl.

Abstract

Kinetics of the reactions between propargyl radicals with water molecule and hydroxyl radical were investigated by TST, VST and RRKM theories on the basis of the mechanisms of both reactions researched by means of density functional theory (DFT). The calculated results show that the C₃H₃ + H₂O reaction is unlikely to occur at room temperature ($k = 4,10 \times 10^{-34} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 300 K, 1atm), while the C₃H₃ + OH system reacts very fast with a rate constant $k(T) = 1,39 \times 10^{-11} T^{0,35} \exp(-26,42/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ depending on the temperature in the range 300-2100 K. In addition, the results of the second reaction are in good agreement with the experimental results of Hansen and Miller (500-2100 K) and Eiteneer, B. and Frenklach (1100-2100 K).

Keywords: Kinetics, propargyl radical, TST, water, hydroxyl radical.

1. Mở đầu

Nước là hợp chất phổ biến trong khí quyển và được hình thành trong hầu hết các quá trình đốt cháy hợp chất hữu cơ. Đã có nhiều nghiên cứu của nước với các gốc tự do như: CCl₂, CH, C₂H, CCl, C₂F... [1-3], nhưng chưa có công trình nào công bố kết quả nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm phản ứng của gốc C₃H₃ với H₂O. Do vậy, việc nghiên cứu động học phản ứng của gốc C₃H₃ với H₂O không những mở rộng hiểu biết về khả năng phản ứng của C₃H₃, mà còn giải thích được sự hình thành các sản phẩm trong quá trình chuyển hóa gốc propargyl.

Gốc tự do hydroxyl (OH) là một trong những gốc đóng vai trò quan trọng trong phản ứng cháy và hóa học khí quyển. Trong khí quyển, OH ảnh hưởng đến sự hình thành và phá hủy tầng ozon cũng như ảnh hưởng tới nhiệt độ toàn cầu [4]. OH còn là tác nhân

oxi hóa trong khí quyển và sự cháy [5]. Vì vậy, phản ứng của gốc OH được quan tâm nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm trong nhiều năm qua [6]. Phản ứng của OH với C₃H₃, một mắt xích trung gian quan trọng trong phản ứng cháy của nhiên liệu hóa thạch và cũng có mặt trong khí quyển cũng đã được nghiên cứu [7]. Eiteneer và Frenklach đã đo hằng số tốc độ của phản ứng C₃H₃ + OH → HCO + C₂H₃ trong khoảng nhiệt độ 1150 - 2130 K, áp suất 0,9 - 1,9 atm, khí trơ là Ar, kết quả cho thấy phản ứng xảy ra rất nhanh với hằng số tốc độ $k = 2,21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8]. Hansen và Miller [9] đã nghiên cứu lý thuyết cho 2 phản ứng C₃H₃ + OH → CO + C₂H₄ và C₃H₃ + OH → HCO + C₂H₃ trong khoảng nhiệt độ 500 - 2100K, tính được hằng số tốc độ phản ứng tương ứng là $4,98 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ và $8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tuy nhiên chưa có một nghiên cứu đầy đủ nào cho toàn bộ các đường phản ứng xảy ra trong hệ C₃H₃ + OH. Vì vậy, cần có sự khảo sát chi tiết, đầy đủ hơn về động học của hệ phản ứng này.

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 917 604 068

Email: tien.phamvan@hust.edu.vn

2. Phương pháp tính

Việc tính động học của 2 phản ứng giữa C_3H_3 với 2 chất khác nhau (H_2O và OH) trong pha khí được thực hiện ở áp suất thường (1atm) trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 2100 K theo lý thuyết TST, VTST và RRKM [10]. Động học phản ứng bao gồm: xác định hằng số tốc độ mỗi hướng đầu vào, hằng số tốc độ tạo thành từng sản phẩm và hằng số tốc độ chung của cả hệ (k_{tot}). Việc tính hằng số tốc độ (k) theo TST sử dụng phần mềm Chemrate [11]. Việc tính k theo VTST và RRKM được thực hiện bởi phần mềm Variflex, trong đó có sự giải quyết phương trình master liên quan đến quá trình có nhiều bước chuyển tiếp [12]. Đối với các quá trình không có TS, đường năng lượng cực tiểu (MEP) được biểu diễn sau khi làm khớp với hàm Morse: $E(R)=D_e[1-e^{-\beta(R-R_e)}]^2$. Trong đó, R_e là giá trị cân bằng của độ dài liên kết (R) trong cấu trúc trạng thái trung gian (IS); β là hằng số; và D_e là năng lượng đứt gãy liên kết không tính đến giá trị năng lượng dao động điểm không (ZPE).

Hằng số tốc độ phản ứng theo RRKM được tính như sau:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_r Q_v} \int_{E_0}^{\infty} dE \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1)G^+(E, J)e^{-E/k_b T}}{1+k(E, J)/\omega} \quad (1)$$

Trong đó: h là hằng số Planck; Q_r , Q_v là hàm phân bố năng lượng quay, dao động; E_0 là năng lượng hoạt hóa phản ứng; J là số lượng tử; ω là tần số va chạm; G^+ là tổng trạng thái của giai đoạn chuyển tiếp; $k(E, J)$ là hằng số tốc độ phản ứng vi cổ điển.

Phương trình master là một tập hợp các phương trình vi phân phức tạp, mô tả quá trình tiến triển theo thời gian của hàm tổng mật độ va chạm trong một hệ:

$$\frac{d\rho_i(t)}{dt} = \phi_i + \omega \sum_{j=1}^m P_{ij}\rho_j(t) - \omega\rho_i(t) - (k_{i1} + k_{i2})\rho_i(t) \quad (2)$$

trong đó, ϕ_i biểu diễn tốc độ đo được của hai chất phản ứng; m là số hạt được chọn sao cho sự đóng góp của hạt thứ m là không đáng kể đối với hằng số tốc độ phản ứng lưỡng phân tử; ω là tần số va chạm; $k_{i1}(E)$ và $k_{i2}(E)$ là các hằng số tốc độ vi cổ điển riêng cho sự phân hủy và sự phân ly trở lại; và P_{ij} là xác suất chuyển năng lượng từ hạt j đến hạt i sau khi va chạm.

$$P_{ij} = A_j \exp[-\alpha(E_j - E_i)], j \geq i \quad (3)$$

trong đó, α là thông số liên quan đến hệ số chuyển năng lượng; A_j là hằng số chuẩn hóa đạt được từ điều kiện chuẩn hóa.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Động học của hệ phản ứng $C_3H_3 + H_2O$

Để tính hằng số tốc độ cho hệ phản ứng $C_3H_3 + H_2O$, chỉ sử dụng 2 đường phản ứng có hàng

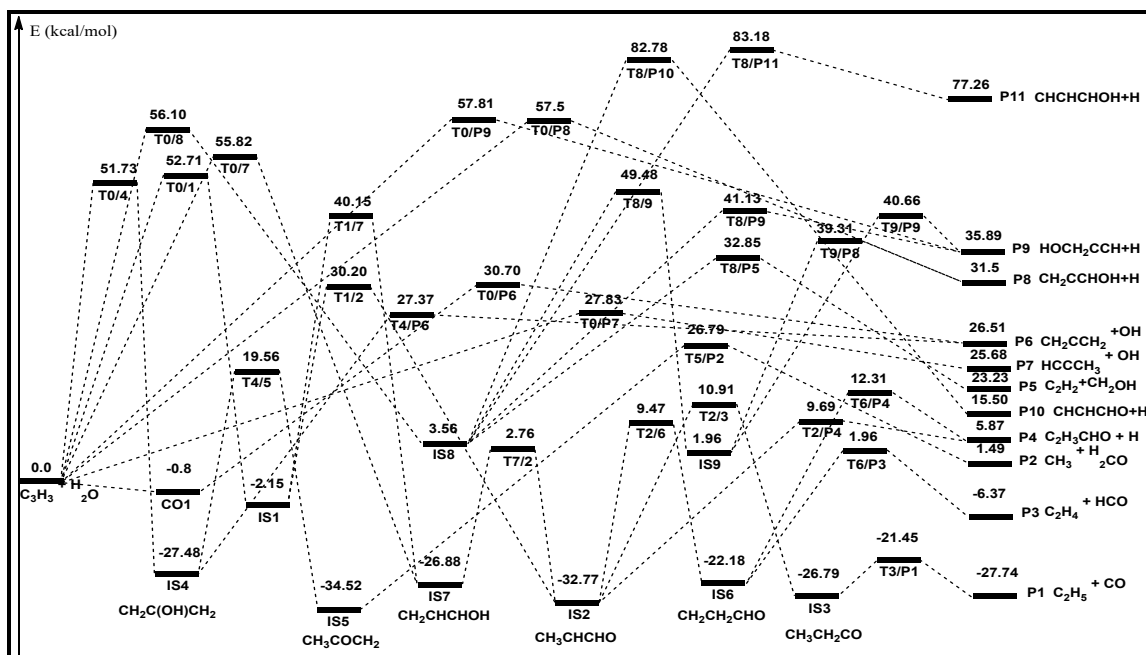
rào năng lượng thấp hơn so với các đường phản ứng còn lại, đường thứ nhất đi qua T0/P7 tạo ra sản phẩm P7, và đường còn lại đi qua T0/P6 sinh ra P6. Từ bề mặt thế năng (hình 1) nhận thấy, cả hai đường phản ứng chỉ đi qua một trạng thái chuyển tiếp duy nhất là T0/P6 và T0/P7. Do đó, để tính hằng số tốc độ cho 2 đường phản ứng này, mô hình tính toán của thuyết phức chất hoạt động và thuyết RRKM đã được sử dụng thông qua phần mềm Chemrate [11]. Các thông số Lennard-Jones cho các chất phản ứng cần sử dụng trong quá trình tính toán hằng số tốc độ của hai đường phản ứng nói trên được lấy từ tài liệu [13], trong đó C_3H_3 là $\sigma = 4,76 \text{ \AA}$; $\epsilon/K = 252 \text{ K}$ và H_2O là $\sigma = 2,605$; $\epsilon/K = 572,4 \text{ K}$. Các thông số cấu trúc hình học (góc liên kết, độ dài liên kết, góc nhị diện) và tần số dao động của các chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp, trạng thái trung gian và các sản phẩm liên quan đến 2 đường phản ứng nói trên được lấy từ các file dữ liệu đầu ra của các chất đã tối ưu hóa ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). Trong đó, tần số ảo của T0/P6 và T0/P7 được lược bỏ để bảo toàn tổng trạng thái của phức chất hoạt động.

Giá trị hằng số tốc độ phản ứng của 2 đường phản ứng nói trên (k_1 , k_2), và hằng số tốc độ tổng ($k_{tot} = k_1 + k_2$, $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở bảng 1. Trong đó k_1 là hằng số tốc độ của đường phản ứng thứ nhất đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/P7 (27,83 kcal/mol), còn k_2 là hằng số tốc độ ứng với đường phản ứng thứ hai đi qua T0/P6 (30,70 kcal/mol).

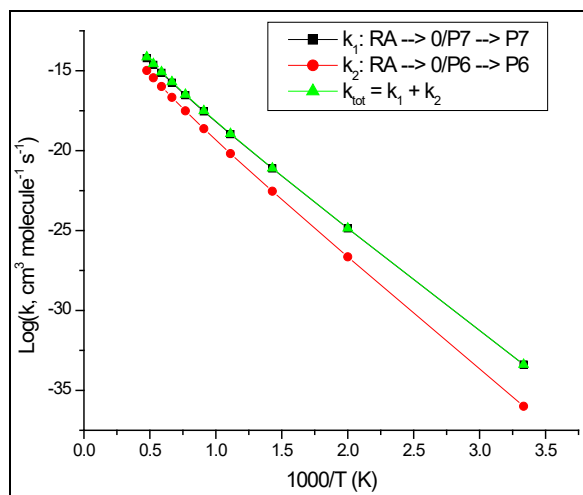
Bảng 1. Các giá trị hằng số tốc độ, k [$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$], phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng $C_3H_3 + H_2O$

T (K)	k_1	k_2	k_{tot}
300	$4,09 \times 10^{-34}$	$1,00 \times 10^{-36}$	$4,10 \times 10^{-34}$
500	$1,37 \times 10^{-25}$	$2,26 \times 10^{-27}$	$1,39 \times 10^{-25}$
700	$7,65 \times 10^{-22}$	$2,90 \times 10^{-23}$	$7,94 \times 10^{-22}$
900	$1,08 \times 10^{-19}$	$6,59 \times 10^{-21}$	$1,15 \times 10^{-19}$
1100	$2,85 \times 10^{-18}$	$2,36 \times 10^{-19}$	$3,09 \times 10^{-18}$
1300	$2,98 \times 10^{-17}$	$3,09 \times 10^{-18}$	$3,29 \times 10^{-17}$
1500	$1,78 \times 10^{-16}$	$2,18 \times 10^{-17}$	$2,00 \times 10^{-16}$
1700	$7,32 \times 10^{-16}$	$1,03 \times 10^{-16}$	$8,35 \times 10^{-16}$
1900	$2,33 \times 10^{-15}$	$3,63 \times 10^{-16}$	$2,69 \times 10^{-15}$
2100	$6,15 \times 10^{-15}$	$1,04 \times 10^{-15}$	$7,19 \times 10^{-15}$

Các hằng số tốc độ trên sẽ được sử dụng để làm khớp với biểu thức tính hằng số tốc độ k phụ thuộc vào nhiệt độ T trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 2100K theo công thức của định luật Arrhenius [14].



Hình 1. Bề mặt thế năng chi tiết của hệ phản ứng giữa C_3H_3 với H_2O . Năng lượng (kcal/mol) được tính ở mức CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(3df,2p) + ZPE.



Hình 2. Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ $k(T)$ vào nhiệt độ T trong hệ $C_3H_3 + H_2O$.

Sự phụ thuộc của k vào T đối với từng đường phản ứng được biểu diễn ở hình 2. Kết quả ở bảng 1 cho thấy, cả hai đường phản ứng đều có hằng số tốc độ rất nhỏ ở nhiệt độ thường, chứng tỏ hệ phản ứng rất khó xảy ra ở điều kiện này, điều đó hoàn toàn phù hợp với sự phân tích về năng lượng ở trên. Khi nhiệt độ tăng, sự đóng góp của 2 đường này tăng lên, do nhiệt độ cao giúp các chất phản ứng dễ dàng hơn trong việc vượt qua các hàng rào năng lượng T0/P6 và T0/P7. Ngoài ra, đường phản ứng thứ nhất có hằng số tốc độ k_1 lớn hơn so với hằng số tốc độ k_2 của đường thứ hai, điều này hoàn toàn phù hợp vì đường phản ứng k_1 đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/P7

(27,83 kcal/mol) thấp hơn hẳn so với đường thứ hai khi đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/P6 (30,7 kcal/mol).

Chính vì thế, sự đóng góp của đường phản ứng thứ hai vào hằng số tốc độ chung của cả hệ là không đáng kể ở vùng nhiệt độ thấp (dưới 500 K). Do đó, nếu khảo sát hệ ở vùng nhiệt độ này thì không cần tính đến đường phản ứng nói trên. Còn ở vùng nhiệt độ cao hơn (trên 500 K) thì sự đóng góp của cả 2 đường phản ứng đó là đáng kể trong việc tạo ra sản phẩm P6 và P7.

3.2. Động học của hệ phản ứng $C_3H_3 + OH$

3.2.1. Hằng số tốc độ của quá trình $C_3H_3 + OH \rightarrow IS1$ và $C_3H_3 + OH \rightarrow IS2$

Bề mặt thế năng của phản ứng cho thấy cả 2 quá trình đầu vào $C_3H_3 + OH \rightarrow CH_2=C=CH-OH$ (IS1) và $C_3H_3 + OH \rightarrow HO-CH_2-C\equiv CH$ (IS2) đều không có trạng thái chuyển tiếp. Để giải quyết khó khăn này, phương pháp cải biến được áp dụng trên cơ sở năng lượng tự do cực đại (ΔG_{max}^\ddagger). Trước tiên quét bề mặt thế năng đối với sự tấn công của nhóm OH vào vị trí C ở hai đầu mạch của C_3H_3 để tìm đường năng lượng cực tiểu bằng các phương pháp khác nhau. Khoảng cách C₁-O trong trạng thái trung gian IS1 được thay đổi từ vị trí cân bằng 1,38Å đến khoảng cách phân ly 7,38Å với bước nhảy 0,1Å. Tương tự như vậy, khoảng cách C₃-O trong trạng thái trung gian IS2 được thay đổi từ vị trí cân bằng 1,43Å đến khoảng cách phân ly 7,43Å với bước nhảy 0,1Å.

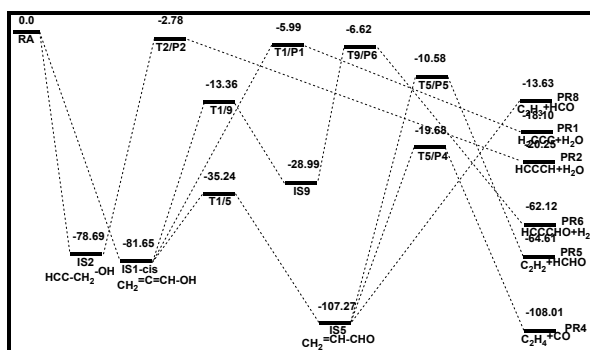
Các thông số hình học khác được tối ưu tại mỗi khoảng cách C₁-O và C₃-O. Đối với mỗi cấu trúc được tối ưu theo phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p), sẽ được tính 3N - 7 tần số dao động và gradient tương ứng. Để đạt được độ tin cậy cao hơn, năng lượng điểm đơn được tính theo phương pháp CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) cho mỗi cấu trúc hình học đã được tối ưu với những điểm xung quanh vị trí có năng lượng tự do cực đại.

Ngoài ra, thế năng Morse, $E(R) = D_e[1 - \exp(-\beta(R - R_e))]^2$, cũng được sử dụng để làm khớp với thế năng tính được ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Trong đó, R là khoảng cách C₁-O hoặc C₃-O giữa C của C₃H₃ với O của OH; R_e = 1,38Å đối với IS1 và 1,43Å đối với IS2 (giá trị cân bằng của R). Đối với IS1, giá trị β xác định được là 1,346Å⁻¹ và D_e = 30966,36 cm⁻¹ là năng lượng đứt gãy liên kết C-O kcal/mol, không tính đến năng lượng điểm không (ZPE); tương tự đối với IS2, giá trị β và D_e tương ứng là 1,419 Å⁻¹ và 29958,61 cm⁻¹. Từ thế năng Morse, momen quán tính và các tần số dao động tính được, cho phép xác định ΔG. Chúng tôi tìm kiếm giá trị cực đại ΔG[‡]_{max} ở các nhiệt độ khác nhau từ 300 đến 2100K. Sử dụng giá trị cực đại của ΔG[‡]_{max}, sẽ thu được hằng số tốc độ VTST, k₀₁ và k₀₂ tương ứng cho sự kết hợp C₃H₃ + OH → CH₂=C=CH-OH (IS1) và C₃H₃ + OH → HO-CH₂-C≡CH (IS2). Kết quả ở bảng 2.

3.2.2. Hằng số tốc độ cho cơ chế phản ứng C₃H₃ + OH → sản phẩm

Như đã phân tích ở trên, các đường phản ứng tạo ra các sản phẩm PR1, PR2, PR4, PR5, PR6 và PR8 là những đường phản ứng thuận lợi về mặt năng lượng so với các đường còn lại. Chính vì vậy, các đường phản ứng này sẽ được sử dụng để tính hằng số tốc độ phản ứng (hình 3).



Hình 3. Các đường phản ứng chính của hệ C₃H₃ + OH. Năng lượng (kcal/mol) được tính ở mức CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(3df,2p) + ZPE.

Khi tính toán hằng số tốc độ cho giai đoạn này, cấu trúc ứng với ΔG[‡]_{max} sẽ được sử dụng làm trạng thái chuyển tiếp của các bước C₃H₃ + OH → IS1 và C₃H₃ + OH → IS2. Do giá trị ΔG[‡]_{max} đặt giữa các cấu trúc tính được, nên các tần số dao động và momen quán tính được ngoại suy một cách tuyến tính giữa các điểm đó. Các thông số Lennard-Jone đối với C₃H₃: σ = 4,76Å; ε/K = 252K và các giá trị L-J này của OH: σ = 2,75Å; ε/K = 80 K [13]. Các thông số L-J của tất cả các trạng thái trung gian được tính dựa trên kết quả quét bề mặt thế năng sự va chạm của khí hiếm Ar với các chất trung gian.

Đường năng lượng cực tiểu biểu diễn quá trình đứt gãy không có trạng thái chuyển tiếp CH₂CHCHO → C₂H₃ + HCO đạt được bằng việc tính toán đường cong thế năng dọc theo tọa độ phản ứng của liên kết C-C trong trạng thái chuyển tiếp IS5. Trong đó, độ dài liên kết C-C được kéo dài từ giá trị cân bằng 1,47Å đến 8,47Å với bước nhảy 0,1Å và các thông số khác được tối ưu hoàn toàn. Đường cong đứt gãy này được làm khớp với thế năng Morse được sử dụng để tính gần đúng đường năng lượng cực tiểu đối với trạng thái chuyển tiếp cải biến trong sự tính toán tốc độ phản ứng. Các thông số thu được như sau: D_e = 32051,5 cm⁻¹; β = 1,159Å⁻¹; R_e = 1,47Å.

Các đường phản ứng liên quan đến sự dịch chuyển hoặc tách nguyên tử H cũng như liên kết C-C sẽ được tính đến hiệu ứng đường hầm Eckart trong việc tính toán hằng số tốc độ phản ứng. Hằng số tốc độ của từng đường phản ứng (k₁, k₂, k₃, k₄, k₅, k₆) và hằng số tốc độ tổng (k_{tot} = k₁ + k₂ + k₃ + k₄ + k₅ + k₆) ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở bảng 3.2.4b. Trong đó, k₁ là hằng số tốc độ của đường RA → IS1 → IS5 → PR4; k₂: RA → IS1 → IS5 → PR8; k₃: RA → IS1 → IS5 → PR5; k₄: RA → IS1 → PR6; k₅: RA → IS1 → PR1 và k₆: RA → IS2 → PR2.

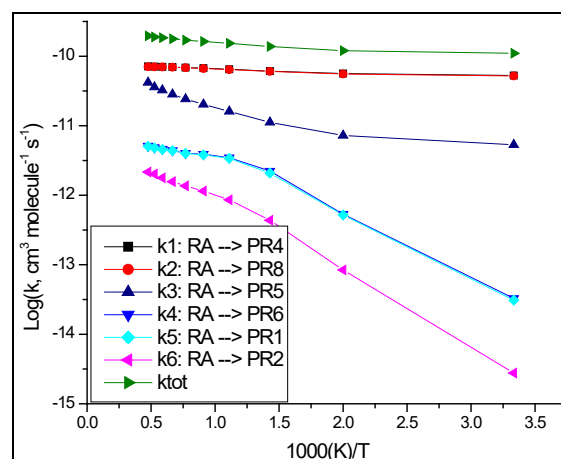
Kết quả ở bảng 3.2.4b cho thấy, ở nhiệt độ thường các đường phản ứng tạo ra các sản phẩm PR1, PR2 và PR6 có hằng số tốc độ phản ứng khá nhỏ so với các đường phản ứng tạo ra sản phẩm PR4, PR5 và PR8. Điều này phù hợp với bề mặt thế năng do chúng phải trải qua các trạng thái chuyển tiếp cao -2,78, -5,99 và -6,62 kcal/mol so với đường k₁ (-19,68 kcal/mol). Khi nhiệt độ phản ứng tăng, sự đóng góp của các đường phản ứng đều tăng lên, do nhiệt độ cao giúp các chất phản ứng dễ dàng hơn trong việc vượt qua hàng rào năng lượng. Đường phản ứng k₁ và đường phản ứng k₂ có hằng số tốc độ cao hơn các đường còn lại, phù hợp với bề mặt thế năng, vì k₁ là đường có hàng rào năng lượng thấp nhất, còn k₂ là đường tạo ra sản phẩm PR8 không thông qua trạng thái chuyển tiếp ở giai đoạn cuối.

Đồng thời k₁ và k₂ có giá trị gần nhau, phù hợp với kết quả phân tích ở trên về khả năng cạnh tranh

của sản phẩm PR4 và PR8. Mặt khác, hằng số tốc độ trung bình của k_1 và k_2 thu được trong khoảng nhiệt độ 500 - 2100 K có giá trị tương ứng là $6,66 \times 10^{-11}$ và $6,62 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ phù hợp khá tốt so với các giá trị tính được của Hansen và Miller [9], tương ứng là $4,8 \times 10^{-11}$ và $8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hơn nữa hằng số tốc độ k_2 trong khoảng nhiệt độ 1100 - 2100 K có giá trị $6,92 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cũng phù hợp tốt với giá trị đo được bằng thực nghiệm của Eiteneer, B. và Frenklach, M là $2,21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8]. Điều đó cho thấy các kết quả tính toán được bằng lý thuyết là đáng tin cậy.

Để khảo sát sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng k vào nhiệt độ T , phương trình cải biến Arrhenius sẽ được sử dụng dưới dạng $k(T) = A.T^n \cdot \exp(-B/T)$, trong đó A , B và n là các thừa số cần xác định, với $B = E_a/R$. Bằng việc sử dụng phần mềm Origin với các dữ liệu đầu vào là các giá trị k và nhiệt độ T tương ứng, sau khi được làm khớp với đường cong động học $k(T)$, các giá trị đầu ra thu được như sau: $A = 1,39 \times 10^{-11}$; $B = 26,42$ và $n = 0,35$; do đó biểu thức hằng số tổng cộng k_{tot} phụ thuộc vào T có dạng:

$$k(T) = 1,39 \times 10^{-11} T^{0,35} \exp(-26,42/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Hình 4. Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ $k(T)$ vào nhiệt độ trong hệ phản ứng $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH}$.

Bảng 2. Giá trị cực đại $\Delta G_{\text{max}}^\ddagger$ ứng với độ dài liên kết C-O và hằng số tốc độ phản ứng cho $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{IS1}$ và $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{IS2}$ được tính theo lý thuyết VTST

T (K)	d (C1-O) (Å)	$\Delta G_{\text{max}}^\ddagger$ (kcal/mol)	k_{01} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	d (C3-O) (Å)	$\Delta G_{\text{max}}^\ddagger$ (kcal/mol)	k_{02} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
300	2,17	-2,33	$5,20 \times 10^{-10}$	2,21	-2,30	$4,91 \times 10^{-10}$
500	2,15	-3,43	$5,48 \times 10^{-10}$	2,19	-3,38	$5,20 \times 10^{-10}$
700	2,12	-4,45	$5,94 \times 10^{-10}$	2,16	-4,41	$5,75 \times 10^{-10}$
900	2,08	-5,42	$6,45 \times 10^{-10}$	2,12	-5,42	$6,43 \times 10^{-10}$
1100	2,03	-6,36	$6,97 \times 10^{-10}$	2,07	-6,32	$6,85 \times 10^{-10}$
1300	1,98	-7,20	$7,31 \times 10^{-10}$	2,02	-7,17	$7,23 \times 10^{-10}$
1500	1,94	-8,03	$7,67 \times 10^{-10}$	1,97	-7,97	$7,51 \times 10^{-10}$
1700	1,91	-8,81	$7,98 \times 10^{-10}$	1,94	-8,77	$7,89 \times 10^{-10}$
1900	1,87	-9,59	$8,34 \times 10^{-10}$	1,90	-9,44	$8,01 \times 10^{-10}$
2100	1,82	-10,4	$8,76 \times 10^{-10}$	1,85	-10,2	$8,42 \times 10^{-10}$

Bảng 3. Hằng số tốc độ, k [$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$], của một số đường phản ứng ở trong hệ $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH}$

T (K)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_{tot}
300	$5,27 \times 10^{-11}$	$5,21 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-12}$	$3,28 \times 10^{-14}$	$3,09 \times 10^{-14}$	$2,77 \times 10^{-15}$	$1,10 \times 10^{-10}$
500	$5,63 \times 10^{-11}$	$5,56 \times 10^{-11}$	$7,24 \times 10^{-12}$	$5,35 \times 10^{-13}$	$5,22 \times 10^{-13}$	$8,41 \times 10^{-14}$	$1,20 \times 10^{-10}$
700	$6,10 \times 10^{-11}$	$6,06 \times 10^{-11}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$2,23 \times 10^{-12}$	$2,08 \times 10^{-12}$	$4,36 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{-10}$
900	$6,48 \times 10^{-11}$	$6,41 \times 10^{-11}$	$1,61 \times 10^{-11}$	$3,47 \times 10^{-12}$	$3,39 \times 10^{-12}$	$8,58 \times 10^{-13}$	$1,53 \times 10^{-10}$
1100	$6,72 \times 10^{-11}$	$6,66 \times 10^{-11}$	$2,03 \times 10^{-11}$	$3,89 \times 10^{-12}$	$3,81 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-12}$	$1,63 \times 10^{-10}$
1300	$6,86 \times 10^{-11}$	$6,83 \times 10^{-11}$	$2,42 \times 10^{-11}$	$4,02 \times 10^{-12}$	$3,99 \times 10^{-12}$	$1,36 \times 10^{-12}$	$1,70 \times 10^{-10}$
1500	$6,97 \times 10^{-11}$	$6,94 \times 10^{-11}$	$2,83 \times 10^{-11}$	$4,41 \times 10^{-12}$	$4,37 \times 10^{-12}$	$1,57 \times 10^{-12}$	$1,78 \times 10^{-10}$
1700	$7,03 \times 10^{-11}$	$7,00 \times 10^{-11}$	$3,25 \times 10^{-11}$	$4,62 \times 10^{-12}$	$4,55 \times 10^{-12}$	$1,78 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-10}$
1900	$7,07 \times 10^{-11}$	$7,03 \times 10^{-11}$	$3,59 \times 10^{-11}$	$4,86 \times 10^{-12}$	$4,80 \times 10^{-12}$	$2,02 \times 10^{-12}$	$1,89 \times 10^{-10}$
2100	$7,12 \times 10^{-11}$	$7,05 \times 10^{-11}$	$4,18 \times 10^{-11}$	$5,12 \times 10^{-12}$	$5,06 \times 10^{-12}$	$2,16 \times 10^{-12}$	$1,96 \times 10^{-10}$

4. Kết luận

Bằng việc sử dụng lý thuyết TST, VTST và RRKM, hằng số tốc độ cho các đường phản ứng chính trong 2 hệ $C_3H_3 + H_2O$ và $C_3H_3 + OH$ đã được tính toán trong điều kiện $p=1$ atm và $T=300-2100K$. Kết quả tính động học cho thấy, hệ phản ứng giữa gốc propargyl với phân tử nước xảy ra rất chậm, ở nhiệt độ thường ($T = 300K$) hằng số tốc độ chỉ là $k = 4,10 \times 10^{-34} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với sự phân tích về bề mặt thế năng do các đường phản ứng trong hệ $C_3H_3 + H_2O$ phải trải qua những hàng rào năng lượng rất cao, thấp nhất cũng là 27,83 kcal/mol (hình 1). Trong khi đó, phản ứng giữa gốc propargyl với gốc hydroxyl lại xảy ra rất nhanh ($k = 1,10 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $T = 300K$). Ngoài ra kết quả tính động học cho hệ phản ứng thứ hai rất phù hợp với kết quả thực nghiệm của 2 nhóm tác giả là Hansen và Miller (500 - 2100K) [9] và Eiteneer, B. và Frenklach, M (1100 - 2100K) [8].

Tài liệu tham khảo

- [1] Carl, S. A.; Nguyen, H. M. T.; Elsamra, R. M.; Nguyen, M. T.; Peeters, J. Pulsed laser photolysis and quantum chemical-statistical rate study of the reaction of the ethynyl radical with water vapor. *J. Chem. Phys.*, 122, (2005) 114307.
- [2] Liu, Y. Z.; Zhang, Z. Q.; Pei, L. S.; Chen, Y.; Chen, C. X. Reaction kinetic studies of CCl_2 with C_2H_2 and H_2O molecules. *Chem. Phys.*, 303, (2004) 255 - 263.
- [3] Zabarnick, S.; Fleming, J. W.; Lin, M. C. Temperature dependence of CH radical reactions with H_2O and CH_2O . *Symp. Int. Combust. Proc.*, 21, (1998) 713-719.
- [4] Miller J. A. Concluding Remarks. *Faraday Discuss.*, 119, (2001) 461.
- [5] Cheung R.; Li, K. F.; Wang, S.; Pongetti, T. J.; Cageao, R. P.; Sander, S. P.; and Yung, Y. L. Atmospheric hydroxyl radical (OH) abundances from ground-based ultraviolet solar spectra: an improved retrieval method. *Applied Optics*, 47, (2008) 6277-6284.
- [6] Frost, M. J.; Sharkey, P.; Smith, I. W. M. Reaction between hydroxyl (deuteroxyl) radicals and carbon monoxide at temperatures down to 80 K: experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 97, (1993) 12254.
- [7] Dong, F.; Wang, S.; Kong, F. Reaction of propargyl with oxygen. *J. Phys. Chem. A*, 107, (2003) 9374 - 9379.
- [8] Eiteneer, B.; Frenklach, M. Experimental and Modeling Study of Shock-Tube Oxidation of Acetylene. *Int J. Chem. Kinet.*, 35, (2003) 391-414.
- [9] Hansen, N.; Miller, J. A.; Westmoreland, P. R.; Kasper, T.; Kohse-Hoinghaus, K.; Wang, J.; Cool, T. A. Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames. *J. Combust. Flame*, 156, (2009) 2153-2164.
- [10] Wardlaw, D. M.; Marcus, R. A. RRKM Reaction Theory for Transition States of any Looseness. *Chem. Phys. Lett.*, 110, (2013) 230-234.
- [11] Vladimir, M. V. B.; Tsang, W.; Zachariah, M. R.; Knyazev, V. D.; Sean, M. W. ChemRate, MD 20899. NIST, Gaithersburg, USA, RRKM/Master Equation Modeling (2011).
- [12] Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H. VARIFLEX. Argonne National Laboratory, Argonne, IL. (1999).
- [13] Jasper, A. W.; Miller, J. A. Lennard-Jones parameters for combustion and chemical kinetics modeling from full-dimensional intermolecular potentials. *Combust. and Flame*, (2013) 1-30.
- [14] Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. Chemical Kinetics and Dynamics. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA (1989).