

论文

$\text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{Cl}^-$ 反应势能面和势能阱

迟绍明^{1,2}, 王宁¹, 马丽英¹, 方芳², 田国才², 李国宝², 徐四川¹

1. 云南大学化学科学与工程学院, 教育部自然资源药物化学重点实验室, 生命起源研究室, 昆明 650091;
2. 云南师范大学化学化工学院, 昆明 650092

摘要:

采用密度泛函理论B3LYP方法和6-311+G(d)基组, 计算构建离子-分子气相反应 $\text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{Cl}^-$ 的三维势能面. 三维反应势能面证明该反应没有过渡态和势能垒, 但是存在一个深达-55.0 kJ/mol的势能阱(以氯气分子和硝酸根离子相隔无穷远为参量). 在势能阱底部, 有个化合物 $(\text{O}_2\text{NOCICl})^-$ 称为势阱化合物, 依赖于势能阱而稳定存在. 理论红外光谱预测低温红外光谱能检测该势阱化合物. 低温条件下, 该反应由热力学控制, 反应产物是势阱化合物 $(\text{O}_2\text{NOCICl})^-$. 当温度升高, 该反应由动力学控制, 势阱化合物 $(\text{O}_2\text{NOCICl})^-$ 不稳定, 发生分解反应, 重新生成 NO_3^- 和 Cl_2 . 研究结果可用来解释低温时 ClONO_2 与 Cl^- 气相反应不能产生 Cl_2 的原因.

关键词: 硝酸氯 势能面 势能阱 势阱化合物 化学动力学

Potential Energy Surfaces and Potential Energy Well of Reaction $\text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{Cl}^-$

CHI Shao-Ming^{1,2}, WANG Ning¹, MA Li-Ying¹, FANG Fang², TIAN Guo-Cai², LI Guo-Bao², XU Si-Chuan^{1*}

1. Key Lab of Medicinal Chemistry for Natural Resource of Education Ministry, College of Chemical Science and Technology, Lab on the Origin of Life, Yunnan University, Kunming 650091, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China

Abstract:

The reaction potential surfaces(PESes) for the ion-molecule reaction of $\text{NO}_3^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{Cl}^-$ were calculated at the B3LYP/6-311+G(d) level in the mode of three dimensions. Three original three-dimensional PESes prove that in the reaction there are no transition state and energy barrier, but there exists a potential energy well. The depth of the potential energy well is -55.0 kJ/mol(relative to NO_3^- and Cl_2 completely be separated) calculated with CCSD(T)/6-311+G(d)// B3LYP/6-311+G(d). At the bottom of the well, there is a compound called Potential Well Compound(PWC), existing stably with the help of the well. The calculated theoretical infrared spectra predict that the PWC would be examined in low temperature infrared spectra. Our work shows that at low temperatures(-180 K) the reaction is dominated by its thermal dynamics. When the temperature going up, the PWC decomposes through reaction of $(\text{O}_2\text{NOCICl})^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}_2$, dominated by its chemical dynamics. Our study indicates that ClONO_2 with Cl^- cannot produce Cl_2 at low temperatures in the gas-phase reaction.

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(411KB)

[HTML全文](OKB)

参考文献[PDF]

参考文献

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 硝酸氯

▶ 势能面

▶ 势能阱

▶ 势阱化合物

▶ 化学动力学

本文作者相关文章

▶ 迟绍明

▶ 王宁

▶ 马丽英

▶ 方芳

▶ 田国才

▶ 李国宝

▶ 徐四川

▶ 迟绍明

▶ 王宁

▶ 马丽英

▶ 方芳

▶ 田国才

▶ 李国宝

▶ 徐四川

PubMed

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Keywords: Chlorine nitrate Potential energy surface Potential energy well Potential well compound
Chemical dynamics

收稿日期 2007-06-14 修回日期 1900-01-01 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

通讯作者: 徐四川

作者简介:

参考文献:

1. Solomon S., Garcia R. R., Rowland F. S., *et al.* Nature[J], 1986, 321: 755—758
2. Solomon S.. Rev. Geophys.[J], 1988, 26: 131—148
3. Steffanutti L., Morandi M., Gauasta M. D., *et al.* Res. Lett.[J], 1995, 22: 2377—2380
4. Moore S. B., Keyser L. F., Leu M. T., *et al.* Nature[J], 1990, 345: 333—335
5. Faman J. C., Gardiner B. G., Shanklin J. D.. Nature[J], 1985, 315: 207—209
6. WANG Yu-Wen(王郁文), LI Quan-Song(李全松), CHEN Xue-Bo(陈雪波), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(8): 1442—1446
7. Koch T. G., Banham S. F., Sodeau J. R., *et al.* J. Geophys. Res.[J], 1997, 102: 1513—1522
8. Berland B. S., Tolbert M. A., George S. M.. J. Phys. Chem. A[J], 1997, 101: 9954—9963
9. Horn A. B., Sodeau J. R., Roddis T. B., *et al.* J. Phys. Chem. A[J], 1998, 102: 6107—6120
10. Hanson D. R., Ravishankara A. R.. J. Phys. Chem.[J], 1992, 96: 2682—2691
11. Solomon S., Garcia R. R., Rowland F. S., *et al.* Nature[J], 1990, 347: 347—351
12. Brune W. H., Anderson J. G., Toohey D. W., *et al.* Science[J], 1991, 252: 1260—1266
13. Anderson J. G., Toohey D. W., Brune W. H.. Science[J], 1991, 251: 39—46
14. Schoeberl M. R., Hartmann D. L.. Science[J], 1991, 251: 46—52
15. Oppliger R., Allanik A., Rossi M. J.. J. Phys. Chem. A[J], 1997, 101: 1903—1911
16. Xu Si-Chuan(徐四川), Zhao Xin-Sheng(赵新生). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 1998, 14(1): 5—7
17. Xu S. C., Guo R., Wang S. L.. Chem. Phys. Lett.[J], 1999, 313: 617—625
18. Wincel H., Mereand E., Castleman A. W. J.. J. Phys. Chem. A[J], 1997, 101: 8248—8254
19. McNamara J. P., Tresadern G., Hillier I. H.. J. Phys. Chem. A[J], 2000, 104: 4030—4044
20. Molina M. J., Tso T. L., Molina L. T., *et al.* Science[J], 1987, 238: 1253—1257
21. Tolbert M. A., Rossi M. J., Malhorta R., *et al.* Science[J], 1987, 238: 1258—1260
22. Hanson D. R., Ravishankara A. R.. J. Geophys. Res.[J], 1991, 96: 5081—5094
23. Sodeau J. R., Horn A. B., Banham S. F., *et al.* Science[J], 1995, 99: 6258—6262
24. Gertner B. J., Hynes J. T.. Science[J], 1996, 271: 1563—1566
25. Chu L. T., Leu M. T., Keyser L. F.. J. Phys. Chem.[J], 1993, 97: 12798—12804
26. Bianco R., Hynes J. T.. J. Phys. Chem.[J], 2003, 107: 5253—5257
27. Haas B. M., Crellin K. C., Kuwata K. T., *et al.* J. Phys. Chem.[J], 1994, 98: 6740—6745
28. Truhlar D. G., Hase W. L., Hynes J. T.. J. Phys. Chem.[J], 1983, 87: 2664—2682
29. Neumark D. M.. Phys. Chem. Commun.[J], 2002, 5: 76—81
30. Solomon S.. Nature[J], 1990, 347: 347—354
31. Becke A. D.. J. Chem. Phys.[J], 1993, 98: 5648—5652
32. Lee C., Yang W., Parr R. G.. Phys. Rev. B[J], 1988, 37: 785—789
33. Hariharan P. C., Pople J. A.. Chem. Phys. Lett.[J], 1972, 66: 217—219
34. Binkley J. S., Pople J. A.. Int. J. Quantum Chem.[J], 1975, 9: 229—236
35. Krishnan R., Frisch M. J., Pople J. A.. J. Chem. Phys.[J], 1980, 72: 4244—4245
36. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision D.01[CP], Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004
37. Godfrey P. D., Brown R. D., Rodgers F. M.. J. Mol. Struct.[J], 1996, 376: 65—81
38. Stepanian S. G., Reva I. D., Radchenko E. D., *et al.* J. Phys. Chem. A[J], 1998, 102: 1041—1054
39. McGlone S. J., Elmes P. S., Brown R. D., *et al.* J. Mol. Struct.[J], 1999, 485/486: 225—238
40. Huisken F., Werhahn O., Ivanov A. Y., *et al.* J. Chem. Phys.[J], 1999, 111: 2978—2984

本刊中的类似文章

1. 张浩, 孙延波, 李泽生, 孙家锤. 烯丙基自由基(C₃H₅)与一氧化氮(NO)反应势能面的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(12): 2390-2393
2. 赵晓雷, 姬越蒙, 刘靖尧, 李泽生. NCO自由基与O和N反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(4):

3. 于广涛, 李飞, 于健康, 黄旭日, 孙家锺. NC_2S^+ 离子的结构和稳定性的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(10): 1957-1961
4. 周中军, 刘慧玲, 黄旭日, 孙家锺. 预测[C,O,S]体系的稳定异构体[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(8): 1641-1643
5. 赵莹, 孙家锺, 黄旭日. NC_3O 分子体系的异构化及其结构和性能的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2457-2461
6. 赵丽珍, 吕文彩, 李晓平, 秦薇. Ti, Na与 O_2 反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2440-2447
7. 沈军, 方涛, 黎书华, 江元生. 基于CASSCF参考函数的块相关耦合簇方法对烷烃中单键解离势能面研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2341-2344
8. 石国升, 丁益宏. $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ 自由基和顺-2-丁烯反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 382-386

 文章评论

序号	时间	反馈人	邮箱	标题	内容
1	2009-	reviewwms	edfwen@163.com	sdwelle	Buy discount ugg cheap ugg shoes ugg ugg rainier b ugg usa discour boots ugg 582E shoes sale ugg su