

Cl₂+2HI=2HCl+I₂ 反应机理的理论研究*刘红艳¹ 王遵尧^{2,3} 刘树深^{1,2}(¹ 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004; ² 南京大学环境学院, 南京 210093; ³ 盐城工学院化工系, 江苏 盐城 224003)

摘要 分别在MP2/3-21G**、CCSD(T)/3-21G**/MP2/3-21G**和B3LYP/3-21G**3种水平上, 计算研究了气相反应Cl₂+2HI=2HCl+I₂的机理, 求得一系列四中心和三中心的过渡态. 通过比较六种反应通道的活化能大小, 得到了相同的结论: 双分子基元反应Cl₂+HI→HCl+ICl和ICl+HI→I₂+HCl的最小活化能小于Cl₂、HI和ICl的解离能, 从理论上证明了反应Cl₂+2HI=2HCl+I₂将优先以分子与分子作用形式分两步完成. 用内禀反应坐标(IRC)验证了MP2/3-21G**方法计算得到的过渡态.

关键词: 氯, 碘化氢, *Ab initio*, 反应机理, 双分子反应

中图分类号: O641, O643

Wen 等曾基于实验, 推测过氯气与溴化氢的气相反应可能是分两步进行的分子间反应^[1-2], 但未见有关其它卤素与卤化氢反应的实验研究报导. 相关理论研究主要以共线性量子力学、振动过渡态理论、变分过渡态理论、半经验过渡态理论和 *ab initio* 方法取 MIDI-4* 基组计算研究卤素原子(或离子)与卤化氢分子(或卤素分子)的反应^[3-8]. 所有这些理论计算都是仅报道了原子与分子反应产生的线形三中心过渡态, 而未提到三角形三中心过渡态, 更未涉及双分子反应及其产生的四中心过渡态. 我们曾用密度泛函理论(DFT)^[9-10]中 19 种方法对卤素和卤化物分子作了系统的比较研究, 发现含 Becke 3 参数的“杂化”方法最为合适^[11]. 在B3LYP/6-311G**水平上, 计算研究了反应F₂+2HCl=2HF+Cl₂的机理^[12]和F₂+Cl₂=2ClF的机理^[13], 求得非线性的三角形和平面的四边形过渡态. 采用同样的方法还研究了Cl₂+2HBr=2HCl+Br₂的反应机理^[14]、F+Cl₂→ClF+Cl和Cl'+F+Cl→Cl'+ClF的反应机理^[15]、Br₂+2HI=2HBr+I₂的反应机理^[16]和F₂+2HI=2HF+I₂的反应机理^[17].

本文采用 Gaussian98 程序^[18], 用多体微扰 MP2 方法、耦合簇CCSD(T)和密度泛函理论的B3LYP方法, 分别在MP2/3-21G**、CCSD(T)/3-21G**/MP2/3-21G**和 B3LYP/3-21G**3种水平上, 计算研究Cl₂+2HI=2HCl+I₂反应的机理, 比较不同反应通道的

反应活化能, 得到相同的结论: 即反应优先服从双分子反应历程.

1 模型和计算方法

考虑到标题反应可以分子形式直接反应, 也可能是其中一个反应物先裂解成原子再与分子反应, 因此有图1中6种可能的反应通道(对相同的基元反应给予同一编号).

在 Gaussian98 程序的内置基组中, 第五周期的碘只有 STO-3G 和 3-21G 基组, 因此, 本文采用 3-21G** 双极化基组^[19]; 求过渡态基于负本征值跟踪法^[20-22]. 采用B3LYP和MP2方法全优化计算, 再用CCSD(T)方法对MP2方法的计算结果进行单点计算得总能量.

振动频率计算表明, B3LYP/3-21G**、MP2/3-21G**方法优化所得各反应物(R)和产物(P)均为势能面上的能量极小点, 无虚频; 各过渡态(TS)仅有一个虚频, 且经虚振动模式分析加以验证, 确为对应的基元反应的过渡态. 对MP2方法计算得到的过渡态用内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)分析进行验证. 各基元反应的能垒(理论计算活化能) E_a 由下式求得:

$$E_a = E_a^0 + (E_v)_{TS} - (E_v)_R$$

式中 E_a^0 是未经校正的能垒, $(E_v)_{TS}$ 和 $(E_v)_R$ 分别为过

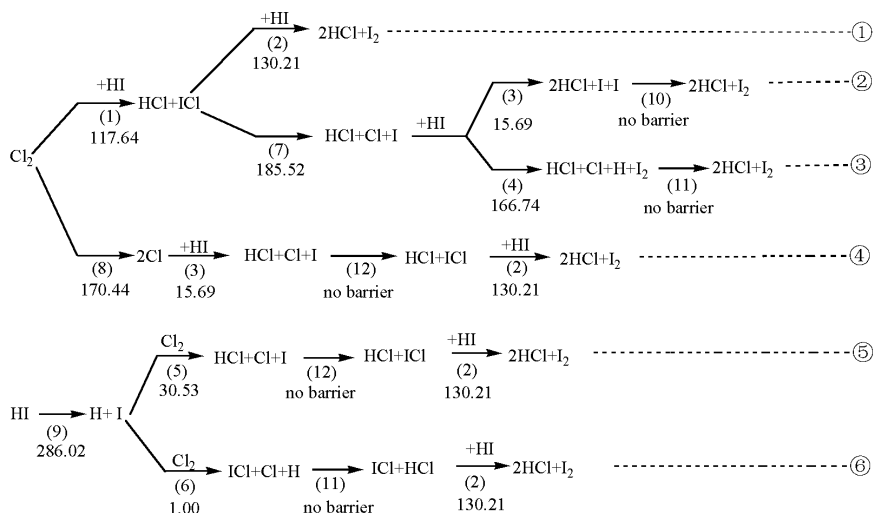


图 1 标题反应的 6 种可能的反应通道和各基元反应的最小活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)(MP2/3-21G^{**})

Fig.1 Six possible reaction pathways of the title reaction and the least activation energies($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of specific elementary reactions by MP2/3-21G^{**}

渡态和反应物的零点振动能。

2 MP2/3-21G^{**}水平的计算结果

在 MP2/3-21G^{**}水平上计算所得各反应的反应络合物、过渡态和产物络合物的总能量见表 1, 计算所得各反应的能垒(E_a^0 和 E_a)以及过渡态和反应络合物的零点振动能见表 2。

2.1 基元反应(1)的过渡态

对基元反应(1) $\text{Cl}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{ICl}$, 考虑到双分子在空间的多种取向^[12-14], 全优化求得 2 个过渡态, 见图 2 中 TS(1a)和 TS(1b), 都为平面构型。从图 2 的过渡态虚振动模式看, 在 TS(1a)中, Cl(1)与 Cl(2)相互远离, Cl(1)和 I(4)相互接近形成 ICl, H(3)与 Cl(2)相互结合为 HCl 分子。在 TS(1b)中, Cl(1)和 I(4)相向振动, 彼此接近形成 ICl, H(3)和 Cl(2)彼此接近形成 HCl, 最终生成产物 ICl 和 HCl。证明它们都是反应

(1)的过渡态。

反应能垒的计算结果见表 2。在 2 种过渡态中以 TS(1a)最易形成, 亦即最为稳定(E_a 为 $117.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 而以 TS(1b)较难形成(E_a 为 $201.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此, 反应(1)以经过渡态 TS(1a)完成最容易进行。

我们曾报道过基元反应 $\text{F}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HF} + \text{IF}$ 的过渡态^[7], 结构与本文的 TS(1a)类似, 但 E_a 仅为 $19.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 明显低于本文的 TS(1a)的 E_a , 说明反应 $\text{Cl}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{ICl}$ 较反应 $\text{F}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HF} + \text{IF}$ 难进行。

2.2 基元反应(2)的过渡态

对于基元反应(2) $\text{ICl} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HCl}$, 考虑到双分子在空间的多种取向, 经全优化得 2 个过渡态, 都为平面构型(见图 2)。从图 2 的 2 个过渡态虚振动模式看, I(1)与 I(4)相互接近生成 I_2 分子, Cl(2)和 H(3)相互接近生成 HCl, 证明它们都是反应(2)的过渡态。

参照表 2 可见, 在 2 种过渡态中以 TS(2b)最易

表 1 MP2/3-21G^{**}水平计算所得各反应络合物、过渡态和产物络合物总能量(E_R 、 E_{TS} 和 E_P)

Table 1 Total energies of the reaction complexes, transition states and product complexes calculated by MP2/3-21G^{**} (E_R , E_{TS} and E_P)

Reaction and serial number	$E_R/\text{Hartree}$	Transition state	$E_{\text{TS}}/\text{Hartree}$	$E_P/\text{Hartree}$
(1) $\text{Cl}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{ICl}$	-7803.6328	TS(1a)	-7803.5870	-7803.6470
		TS(1b)	-7803.5551	
(2) $\text{ICl} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HCl}$	-14234.1547	TS(2a)	-14234.0914	-14234.1968
		TS(2b)	-14234.1042	
(3) $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$	-7346.0857	TS(3)	-7346.0777	-7346.1308
(4) $\text{HI} + \text{I} \rightarrow \text{H} + \text{I}_2$	-13776.6014	TS(4)	-13776.5326	-13776.5577
(5) $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	-915.5199	TS(5)	-915.5086	-915.6131
(6) $\text{I} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ICl} + \text{Cl}$	-7803.0196	TS(6)	-7803.0192	-7803.0265

表 2 MP2/3-21G**水平计算所得各反应的能垒(E_a^\ddagger 和 E_a)以及过渡态和反应络合物的零点振动能[(E_{v}^\ddagger)_{TS}和(E_{v})_R]Table 2 Calculated energies barrier of reactions(E_a^\ddagger and E_a) and zero-point vibrational energies of the transition states and reactant [(E_{v}^\ddagger)_{TS} and (E_{v})_R] by MP2/3-21G** method

Reaction and serial number	Transition state	$E_a^\ddagger/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(E_{v}^\ddagger) _{TS} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(E_{v}) _R / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(1) $\text{Cl}_2+\text{HI}\rightarrow\text{HCl}+\text{ICl}$	TS(1a)	120.31	16.16	18.83	117.64
	TS(1b)	204.01	16.58	18.83	201.76
(2) $\text{ICl}+\text{HI}\rightarrow\text{I}_2+\text{HCl}$	TS(2a)	166.27	13.45	19.25	160.46
	TS(2b)	132.80	16.66	19.25	130.21
(3) $\text{Cl}+\text{HI}\rightarrow\text{HCl}+\text{I}$	TS(3)	21.13	8.95	14.40	15.69
(4) $\text{HI}+\text{I}\rightarrow\text{H}+\text{I}_2$	TS(4)	180.77	2.94	16.97	166.74
(5) $\text{H}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{HCl}+\text{Cl}$	TS(5)	29.61	4.50	3.58	30.53
(6) $\text{I}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{ICl}+\text{Cl}$	TS(6)	1.13	3.41	3.54	1.00
(7) $\text{ICl}\rightarrow\text{I}+\text{Cl}$					185.52
(8) $\text{Cl}_2\rightarrow\text{Cl}+\text{Cl}$					170.44
(9) $\text{HI}\rightarrow\text{H}+\text{I}$					286.02
(10) $\text{I}+\text{I}\rightarrow\text{I}_2$					no barrier
(11) $\text{H}+\text{Cl}\rightarrow\text{HCl}$					no barrier
(12) $\text{Cl}+\text{I}\rightarrow\text{ICl}$					no barrier

形成亦即最为稳定($E_a=130.21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 而以TS(2a)较难形成($E_a=160.46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 因此, 反应(2)以经过过渡态 TS(2b)完成最容易进行.

过渡态 TS(2b)与基元反应 $\text{IF}+\text{HI}\rightarrow\text{I}_2+\text{HF}$ 的过渡态($E_a=81.19\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[7]相比, 结构类似, 但 E_a 明显较高, 说明反应 $\text{ICl}+\text{HI}\rightarrow\text{I}_2+\text{HCl}$ 较反应 $\text{IF}+\text{HI}\rightarrow\text{I}_2+\text{HF}$ 难进行.

2.3 基元反应(3)、(4)、(5)和(6)的过渡态

该 4 个基元反应都是原子与分子生成新分子和原子的反应, 全优化分别求得 1 个过渡态见图 3. 从图 3 各过渡态的虚振动模式可见, 在 TS(3)中, Cl(1)和 H(2)相向振动, 彼此接近形成 HCl, I(3)远离 H(2)生成 I 原子, 证明它是反应(3) $\text{Cl}+\text{HI}\rightarrow\text{HCl}+\text{I}$ 的过渡态. 反应活化能 $E_a=15.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

虚振动模式表明: TS(4)的两个 I 原子相互靠近

生成 I_2 分子, H(1)原子远离 I(2)原子生成 H 原子, 证明 TS(4)是反应(4) $\text{HI}+\text{I}\rightarrow\text{I}_2+\text{H}$ 的过渡态, 反应活化能 $E_a=166.74\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; TS(5)的 H(1)与 Cl(2)相互靠近生成 HCl 分子, Cl(3)远离 Cl(2)生成 Cl 原子, 证明 TS(5)是反应(5) $\text{H}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{HCl}+\text{Cl}$ 的过渡态, 反应活化能 $E_a=30.53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; TS(6)的 Cl(2)与 I(3)相互靠近生成 ICl 分子, Cl(1)远离 Cl(2)生成 Cl 原子, 证明它是反应(6) $\text{I}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{ICl}+\text{Cl}$ 的过渡态, 反应活化能 $E_a=1.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

我们^[7]报道过的 3 个基元反应过渡态的活化能: $\text{F}+\text{HI}\rightarrow\text{HF}+\text{I}$ 的 E_a 为 $7.74\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{H}+\text{F}_2\rightarrow\text{HF}+\text{F}$ 的 E_a 为 $103.53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{I}+\text{F}_2\rightarrow\text{IF}+\text{F}$ 的 E_a 为 $126.01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 本文的体系是将上述 3 个反应中的 F 原子更改为 Cl 原子, 对应的反应(3) $\text{Cl}+\text{HI}\rightarrow\text{HCl}+\text{I}$ 的 E_a 为 $15.69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应(5) $\text{H}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{HCl}+\text{Cl}$ 的 E_a 为 30.53

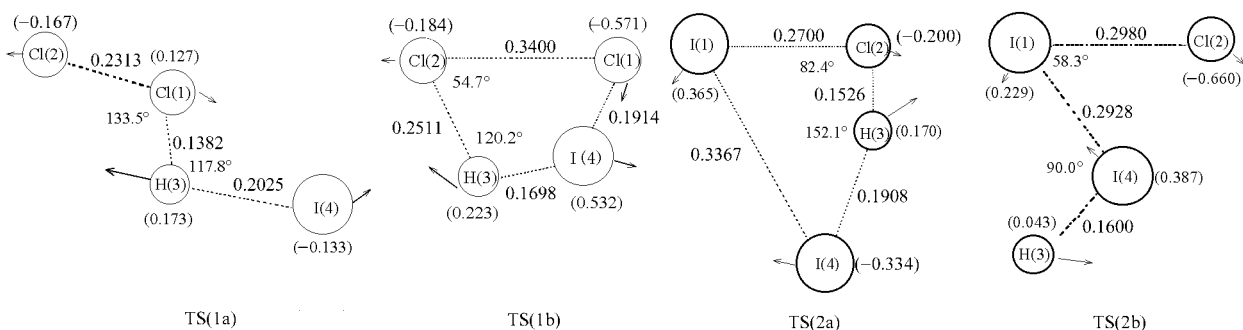


图 2 反应(1)和反应(2)的过渡态(MP2/3-21G**)

Fig.2 Transition states of the reaction (1) and the reaction (2) by MP2/3-21G**

net charge of atom in parenthesis (e); distance between atoms in nm; Arrow and its length indicate vibrational orientation and density, respectively.

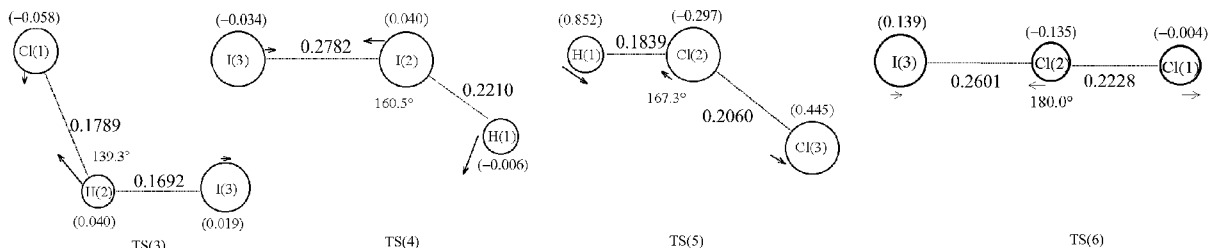


图3 过渡态 TS(3)、TS(4)、TS(5)和 TS(6)的结构(MP2/3-21G^{**})

Fig.3 The structures of transition states TS(3), TS(4) and TS(5) and TS(6) by MP2/3-21G^{**}

The meaning of numbers in the figure is the same as in Fig.2.

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 反应(6) $\text{I}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{ICl}+\text{Cl}$ 的 $E_a=1.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 显然, 反应(5)和反应(6)较 $\text{H}+\text{F}_2\rightarrow\text{HF}+\text{F}$ 和 $\text{I}+\text{F}_2\rightarrow\text{IF}+\text{F}$ 更易进行.

2.4 内禀反应坐标计算验证

对各反应的过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算, 其结果与上述振动分析结论一致. 例如, 对应于 TS(1b)的 IRC 计算表明, 从过渡态 TS(1b)开始向产物变化时, Cl(2)和 H(3)、Cl(1)和 I(4)分别相互接近, 到 $[S=14.0(\text{amu})^{1/2}\cdot\text{bohr}]$ 时, 其构型与产物络合物很接近, 全优化就得到产物络合物, 其 IRC 计算曲线见图 4, 从 IRC 曲线上可见, TS(1b)对应的位置 $[S=0.0(\text{amu})^{1/2}\cdot\text{bohr}]$ 是相对能量变化曲线上唯一的极大点.

2.5 Cl_2 、 ICl 和 HI 的解离能

通常认为双原子分子的解离能即为解离反应的能垒. 为了避免引入计算值与实验值之间的误差, 在比较各反应的能垒大小时, 对 Cl_2 、 HI 和 ICl 的解离能也采用计算值. 用 MP2/3-21G^{**}方法计算得到它们的解离能分别为 170.44、286.02和 185.52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

另外, 对于 H 与 Cl 生成 HCl 、I 与 Cl 生成 ICl

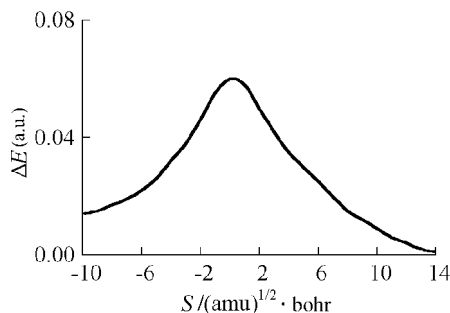


图4 过渡态 TS(1b)的体系相对能量(ΔE)沿反应坐标(IRC)的变化(MP2/3-21G^{**})

Fig.4 Change of relative energy(ΔE) for the transition state TS(1b) along with IRC (MP2/3-21G^{**})

以及 I 与 I 生成 I_2 的反应, 都是两个原子结合为分子的反应, 因此, 认为它们都是无垒过程.

2.6 反应机理分析

为便于比较, 参照表 2 的计算结果, 将各基元反应的最小能垒(活化能) $E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 标于 6 种(①~⑥)可能的反应通道的反应编号之下, 见图 1.

对于多个基元反应组成的反应通道而言, 其中活化能较大的基元反应为整个反应通道的控制步骤. 由此可见, 通道①[含基元反应(1)和(2)], ②[含基元反应(1)、(7)、(3)和(10)], ③[含基元反应(1)、(7)、(4)和(11)], ④[含基元反应(8)、(3)、(12)和(2)], ⑤[含基元反应(9)、(5)、(12)和(2)]以及⑥[含基元反应(9)、(6)、(11)和(2)]的控制步骤所需克服的最大能垒分别为 130.21、185.52、185.52、170.44、286.02 和 286.02 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 表明通道①的最大能垒较其它通道小, 实现标题反应经由通道①的可能性较大, 即 Cl_2 与 HI 直接反应生成 ICl 和 HCl , 然后 ICl 再与 HI 反应生成 I_2 和 HCl .

3 CCSD(T)/3-21G^{**}//MP2/3-21G^{**}水平的计算结果

对 MP2/3-21G^{**}水平计算得到的各反应络合物和过渡态进行 CCSD(T)/3-21G^{**}单点计算, 得到对应的总能量, 对应的 $(E_r)_{\text{TS}}$ 和 $(E_r)_R$ 仍采用 MP2/3-21G^{**}方法的计算值, 由此得到 CCSD(T)/3-21G^{**}//MP2/3-21G^{**}水平的计算结果, 将各基元反应的最小能垒(活化能) E_a 标于相应反应编号之下, 见图 5. 比较图 1 和图 5 可见: (a) CCSD(T)/3-21G^{**}//MP2/3-21G^{**}水平计算得到的各反应的活化能与 MP2/3-21G^{**}计算结果比较接近; (b) 在 6 个反应通道中, 也是通道①的最大能垒较其它通道小, 实现标题反应经由通道①的可能性较大, 与根据 MP2/3-21G^{**}计算结果得到的结论一致.

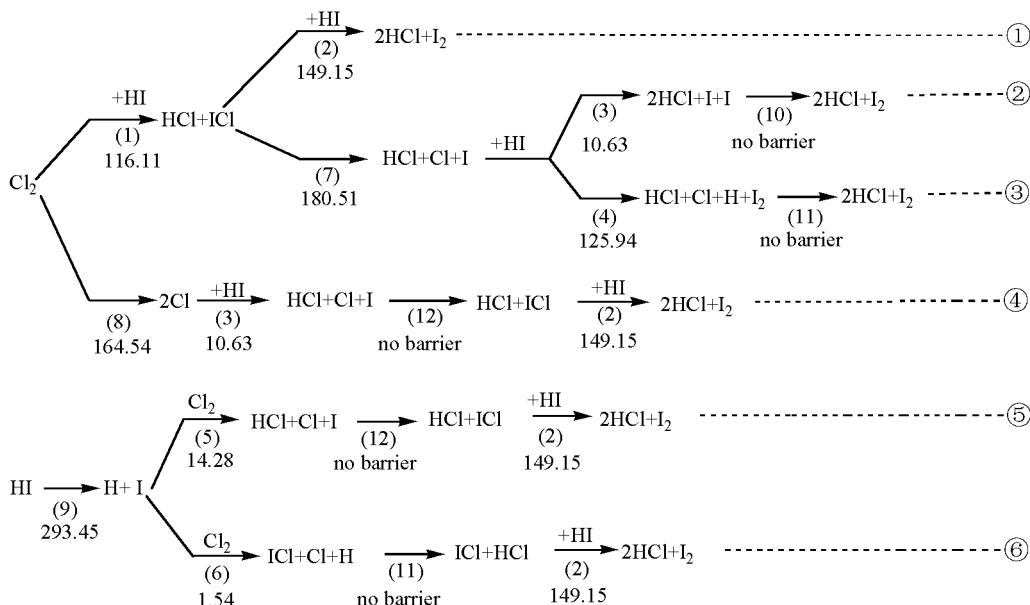


图 5 标题反应的 6 种可能的反应通道和各基元反应的最小活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (CCSD(T)/3-21G**//MP2/3-21G**)

Fig.5 Six possible reaction pathways of the title reaction and the least activation energies($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of specific elementary reactions by CCSD(T)/3-21G**//MP2/3-21G**

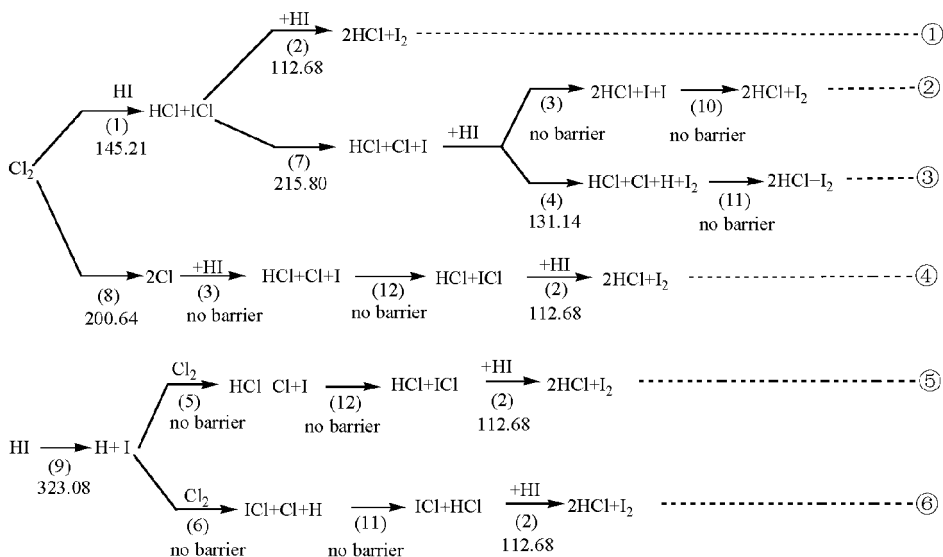


图 6 标题反应的 6 种可能的反应通道和各基元反应的最小活化能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (B3LYP/3-21G**)

Fig.6 Six possible reaction pathways of the title reaction and the least activation energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of specific elementary reactions by B3LYP/3-21G**

4 B3LYP/3-21G**水平的计算结果

采用 B3LYP 方法取 3-21G** 基组, 研究了基元反应(1)~(6)的过渡态以及 Cl_2 、 ICl 和 HI 的解离能, 将各基元反应的最小能垒(活化能) E_a 标于相应反应编号之下, 见图 6. 比较图 1 和图 6 可见:(a) B3LYP/3-21G** 计算得到的 Cl_2 、 HI 和 ICl 的解离能比 MP2/3-21G** 水平计算的数值稍大;(b) B3LYP/3-21G** 计算得到的基元反应(3)、(5)和(6)是无垒过程, 我们采用 B3LYP/6-311G** 方法研究反应 F_2+

$\text{Cl}_2=2\text{ClF}$ 的反应机理^[13]时, 也曾发现基元反应 $\text{F}+\text{Cl}_2=\text{ClF}+\text{Cl}$ 是无垒过程;(c) 根据 B3LYP/3-21G** 计算的结果, 也是通道①的最大能垒较其它通道小, 实现标题反应经由通道①的可能性较大, 与根据 MP2/3-21G** 和 CCSD(T)/3-21G**//MP2/3-21G** 水平的计算结果得到的结论一致.

5 结论

在 MP2/3-21G**、B3LYP/3-21G** 和 CCSD(T)/

3-21G **//MP2/3-21G ** 水平上计算研究了氯气与碘化氢反应的机理, 得到同样的结论: Cl₂ 与 HI 经平面型四中心过渡态生成 ICl 和 HCl, 然后 ICl 与 HI 经平面型四中心过渡态生成 I₂ 和 HCl, 即从理论上证明了标题反应将优先以分子与分子作用形式分两步完成. 这一反应机理与氟气与氯化氢、氯气与溴化氢、溴与碘化氢以及氟气与碘化氢的反应机理相同.

References

- Goldfinger, P.; Noyes, R. M.; Wen, W. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*:4003
- Wen, W. Y.; Noyes, R. M. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1974**, *6*(1):29
- Baer, M. *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*(1):305
- Garrett, B. C.; Abusalbi, N.; Koun, D. J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*(5):2252
- Bian, W. S.; Ju, G. Z.; Deng, C. H. *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1993**, *16*(6):496 [边文生, 居冠之, 邓从豪. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **1993**, *16*(6):496]
- Cohen, M. J.; Willetts, A.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Letters*, **1994**, *223*:459
- Last, I.; Baer, M. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*(7):3246
- Yasushi, O.; Ohgi, T.; Osamu, K. *Theochem.*, **1998**, *429*:187
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*:9173
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*:785
- Wang, Z. Y.; Xiao, H. M. *J. Molecular Science*, **2000**, *16*(4):221 [王遵尧, 肖鹤鸣. 分子科学学报 (*Fenzi Kexue Xuebao*), **2000**, *16*(4):221]
- Wang, Z. Y.; Chen, Z. X.; Xiao, H. M. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, *58*(3):267 [王遵尧, 陈兆旭, 肖鹤鸣. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2000**, *58*(3):267]
- Wang, Z. Y.; Gong, X. D.; Li, J. S. *Inter. J. Quantum Chem.*, **2002**, *87*(4):192.
- Wang, Z. Y.; Xiao, J. J.; Ji, G. F.; Xiao, H. M. *Science in China B*, **2001**, *31*(3):205 [王遵尧, 肖继军, 姬广富, 肖鹤鸣. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **2001**, *31*(3):205]
- Wang, Z. Y.; Xiao, H. M.; Li, J. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*(2):107 [王遵尧, 肖鹤鸣, 李金山. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, *17*(2):107]
- Zhai, Z. C.; Bai, Y. S.; Wang, Z. Y.; Wang, L. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(4):400 [翟志才, 柏云杉, 王遵尧, 王连生. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(4):400]
- Han, X. Y.; Wang, Z. Y.; Wang, L. S.; Yang, C. S.; Yu, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(11):1364 [韩香云, 王遵尧, 王连生, 杨春生, 俞斌. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(11):1364]
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 98. Revision A.9. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1998
- Hahre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley, 1986
- Simons, J.; Jorgensen, P.; Taylor, H.; Ozment, J. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*:2745
- Cerjan, C. J.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*:2800
- Bannerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*:52

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of Cl₂+2HI=2HCl+I₂*

LIU, Hong-Yan¹ WANG, Zun-Yao^{2,3} LIU, Shu-Shen^{1,2}

(¹Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004; ²School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093; ³Department of Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003)

Abstract The gas phase reaction mechanism of Cl₂+2HI=2HCl+I₂ has been investigated by MP2/3-21G **, CCSD(T)/3-21G **//MP2/3-21G ** and B3LYP/3-21G ** levels respectively, and a series of four-centred and three-centred transition states have been obtained. The following result is achieved by comparing the activation energies of six reaction paths. The activation energies of the bimolecular elementary reactions Cl₂+HI→HCl+ICl and ICl+HI→I₂+HCl are lower than the dissociation energies of Cl₂, HI, and ICl. It is thus theoretically proved that the titled reaction occurs more easily in the bimolecular form with two intermediate steps. And finally the transition state calculated from MP2/3-21G ** method is validated by intrinsic reaction coordinate(IRC).

Keywords: Chlorine, Hydrogen iodide, *Ab initio*, Reaction mechanism, Bimolecular reaction

Received: January 4, 2005; Revised: February 21, 2005. Correspondent: WANG, Zun-Yao (E-mail: wangzun315cn@163.com, Tel: 13179321060). *The Project Supported by the China Post Doctoral Research Fund (2003033486) and the Natural Science Research Fund of University in Jiangsu (04KJB150149)