

# 氯酸钾热分解反应机理的量子化学研究

张 凤 汪佩兰

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘 要:** 采用 Gaussian03 量子化学程序包中考虑了电子相关性的密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法,在 6-311+G(3df)水平上对氯酸钾热分解反应路径进行了设计,对反应过程中可能存在的反应物、中间物、过渡态和产物的几何构型进行能量梯度全优化,同时计算得到了热分解反应的标准热力学量变。研究表明:由于氯酸根中存在的孤对电子以及(d-p) $\pi$ 配键的特殊属性,致使其稳定性较差。当氯酸钾吸热后,晶体扩散加快,振动振幅加大,致使部分氯酸根离子的 Cl-O 键断裂重新组合生成稳定的高氯酸根离子,当所有的氯酸钾都形成高氯酸钾时,高氯酸钾再发生分解反应放出氧气。这一热分解反应机理与前人的实验结果一致。

**关键词:** 氯酸钾; 热分解; 反应机理; 量子化学计算; 密度泛函理论

**中图分类号:** O655.9; X932

## 引 言

氯酸钾作为一种在烟火药剂中应用极为广泛的氧化剂,具有较强的氧化性和活性,在具体应用中存在若干不安全因素,因此研究氯酸钾的危险特性机理有助于我们在实际生活更好的利用它。近年来,围绕氯酸钾的物质特性,人们做了许多相关的实验研究<sup>[1-6]</sup>,提出了氯酸钾首先在 356 °C 发生歧化反应( $4\text{KClO}_3 \longrightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ ),至 610 °C 才放出所有的氧( $\text{KClO}_4 \longrightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$ )的反应过程,但有关这一反应过程的理论依据及从量子化学的角度来进行论证和分析的研究目前尚未见报道。

本文运用 Gaussian 03<sup>[7]</sup>量子化学程序对氯酸钾热分解反应的微观反应机理进行了研究,提出了合理的反应机理和理论上的证据。

## 1 计算方法和原理

量子化学是通过求解与时间无关的薛定谔(Schrödinger)方程来求分子能量和其它性质。对于定态分子体系,其薛定谔方程可表示为:

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

式中: $\hat{H}$  为哈密顿算符(Hamiltonian),包括动能和势能两部分,本质上是一种能量算符; $\varphi$  称为波函

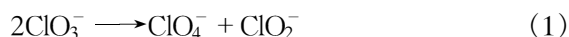
数,用来描述体系的状态; $E$  为体系的能量。

求解薛定谔(Schrödinger)方程主要用半经验法、从头算(ab initio)法和密度泛函(DFT)法。其中密度泛函法因其不仅考虑了电子相关性而且是研究大分子体系的可选方法而被广泛应用。

本文采用 Gaussian03 量子化学程序包中考虑了电子相关性的密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法在 6-311+G(3df)水平上对氯酸钾热分解过程中可能断裂或(和)形成的化学键做模拟均裂的能量计算及有关热力学计算,并对其考虑了振动零点能的校正。通过对热分解过程中可能存在的反应物、中间物和产物的几何构型进行能量梯度全优化,计算得到了各种可能存在的几何构型,同时获得了热分解反应的标准热力学量变。

## 2 热分解反应路径的设计

为了验证实验所表现的氯酸钾热分解反应的反应过程,本文参考了 Bates<sup>[8]</sup>得出的  $\text{ClO}_3^-$  以两两的形式存在于氯酸钾晶体的同一晶胞中的实验结论,对其热分解反应路径进行了如图 1 所示的初步设计。考虑到钾离子本身不会参与氧化还原反应,它本身在反应中以静电作用为主,或者说只提供某种外场,故本文在计算过程中忽略钾离子参与反应所造成的影响。氯酸钾的热分解反应路径如下:



收稿日期: 2008-07-03

第一作者: 女,1978 年生,博士生

E-mail: ppzhfeng@163.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 几何构型的优化

图 1 为用 B3LYP/6-311 + G(3df) 方法优化后的氯酸钾热分解反应中的反应物、中间物、过渡态和产物的几何构型。表 1 为对应的优化计算后的几何构型参数。

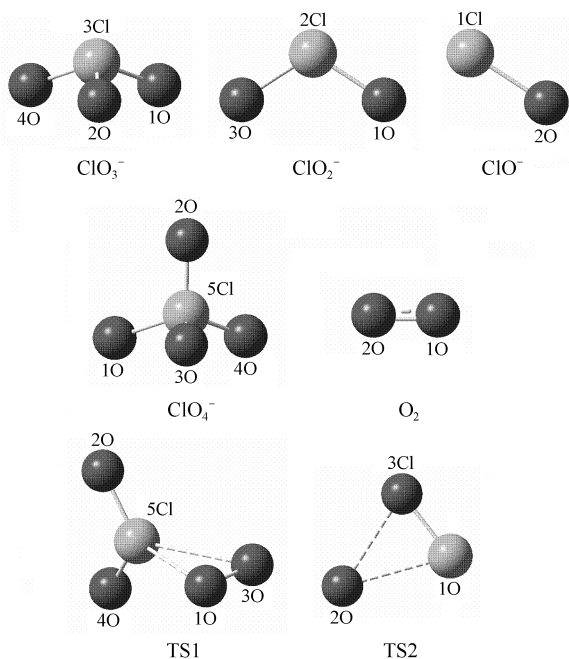


图 1 优化后的反应物、中间物、过渡态和产物及原子编号

Fig. 1 Optimized structures of reactants, intermediates, transition states and products

观察图 1 中优化后的分子结构可以看出,  $\text{ClO}_4^-$  为四面体构形, 稳定性最强;  $\text{ClO}_3^-$  为三角锥形, 稳定性次之;  $\text{ClO}^-$  的稳定性最弱。因此存在当  $\text{ClO}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3$ ) 受到还原剂或其它外界作用力的进攻时, 发生有效的碰撞致使价键断开重新组合生成稳定  $\text{ClO}_4^-$  的可能。

另外, 从表 1 中可以看出, 随着氧原子数目的增加,  $\text{ClO}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 中  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键的键长依次缩短, 这与量子化学中的价层电子对互斥理论 (VSEPR 理论) 中的电子对间斥力顺序原则<sup>[10]</sup> 吻合。  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  的键长越长, 键能越小, 更容易断键发生反应。

#### 3.2 电荷分布分析反应进程的变化

对  $\text{ClO}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 中  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键的电子结构, 可以认为氯原子除以一定数量的杂化轨道与氧原子形成  $\sigma$  单键外, 轨道中余下的孤对电子则分别

表 1 热分解反应中的反应物及产物的几何构型参数

Table 1 Optimized geometries of reactants, intermediates, transition states and products

离子	键长/ $\text{\AA}$		键角/ $^\circ$		
	计算值	实验值 <sup>[9]</sup>	计算值	实验值 <sup>[9]</sup>	
$\text{ClO}_3^-$	R(1,3)	1.495	1.485	A(1,3,2) 108.0591	106.7
	R(2,3)	1.495		A(1,3,4) 108.062	
	R(3,4)	1.4953		A(2,3,4) 108.0621	
$\text{ClO}_2^-$	R(1,2)	1.576	1.57	A(1,2,3) 113.917	118.0
	R(2,3)	1.5761			
$\text{ClO}^-$	R(1,2)	1.69010	1.70	—	—
$\text{ClO}_4^-$	R(1,5)	1.4567	1.46	A(1,5,2) 109.4709	109.28
	R(2,5)	1.4564		A(1,5,3) 109.4701	
	R(3,5)	1.4564		A(1,5,4) 109.4717	
	R(4,5)	1.4564		A(2,5,3) 109.4764	
				A(1,5,2) 109.4709	
			A(2,5,4) 109.4785		
			A(3,5,4) 109.4597		
$\text{O}_2$	R(1,2)	1.2032	1.2169	—	—
TS1	R(1,3)	1.2661	—	A(1,5,2) 122.9449	—
	R(1,5)	2.6581		A(1,5,3) 27.5503	
	R(2,5)	1.5198		A(1,5,4) 122.8433	
	R(3,5)	1.6598		A(2,5,3) 122.9564	
	R(4,5)	1.5198		A(2,5,4) 111.9898	
			A(3,5,4) 122.8571		
TS2	R(1,2)	2.1956	—	A(1,2,3) 67.3501	—
	R(1,3)	1.5797			
	R(2,3)	2.25			

与另外的氧原子空出的 p 轨道形成  $n - 1$  个  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$   $\sigma$  配键, 由于该配键的键长和键能比单键短而强, 比双键又长而弱, 因此可能是在形成该  $\sigma$  配键的同时, 氯原子的 d 轨道 (为空的轨道) 又接受氧原子提供的对称性相同, 能量相近的 2p 轨道上的电子形成较强的 (d-p)  $\pi$  配键。

本文引用曹阳等<sup>[11-12]</sup> 建立的适合计算  $\text{RO}_n^m$  型含氧酸根中的  $\sigma$ 、 $\pi$  和  $\delta$  杂化轨道的集居数分析方法, 对  $\text{ClO}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 进行了 CNDO 计算, 计算结果验证了上述的推断。从表 2 中  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键的  $\sigma$  键和  $\pi$  键的基本参数可以看出: d 轨道明显参与成键, 对  $\sigma$  配键贡献尤其显著, 这从  $\pi$  键中 d 轨道的杂化成分随  $n$  值的减小而增加可以得出。另外, 随  $n$  值的不同,  $\text{ClO}_n^-$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) 电子结构也有明显的不同。

同,这也进一步解释了相应的分子结构中存在的差异。

表 2  $\text{ClO}_n^- (n=1,2,3,4)$  的组态及重叠集居数  
Table 2 Composition and Mulliken charges of  $\text{ClO}_n^- (n=1,2,3,4)$

离子	键型	组态	重叠集居数
$\text{ClO}_3^-$	$\sigma$	$s^{0.081}p^{0.543}d^{0.378}$	1.2178
	$\pi_+$	$p^{0.088}d^{0.912}$	0.4640
	$\pi_-$	$p^{0.158}d^{0.842}$	0.5513
$\text{ClO}_2^-$	$\sigma$	$s^{0.074}p^{0.596}d^{0.330}$	1.0707
	$\pi_+$	$p^{0.010}d^{0.990}$	0.4156
	$\pi_-$	$p^{0.218}d^{0.782}$	0.4494
$\text{ClO}^-$	$\sigma$	$s^{0.054}p^{0.669}d^{0.277}$	0.7899
	$\pi_+$	$p^{0.004}d^{0.996}$	0.3040
	$\pi_-$	$p^{0.004}d^{0.996}$	0.5513
$\text{ClO}_4^-$	$\sigma$	$s^{0.250}p^{0.423}d^{0.327}$	1.2682
	$\pi_+$	$p^{0.207}d^{0.793}$	0.5208
	$\pi_-$	—	—

$\pi_+$  和  $\pi_-$  分别指磁量子数  $m = +1$  和  $m = -1$  时的  $\pi$  杂化分子轨道

以  $\text{ClO}_4^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  为例,  $\text{ClO}_4^-$  是由一个  $\text{Cl} \rightarrow \text{O} \sigma$  单键和 3 个  $\text{Cl} \rightarrow \text{O} [\sigma + (d-p)\pi]$  配键构成; 而对于  $\text{ClO}_3^-$  而言, 则应认为除生成一个  $\sigma$  单键和两个  $[\sigma + (d-p)\pi]$  配键外, 还有一对孤对电子在氯原子上。具体电子结构示意图如图 2 所示(其中  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  表示“ $\sigma$  配键 +  $(d-p)\pi$  配键”)。

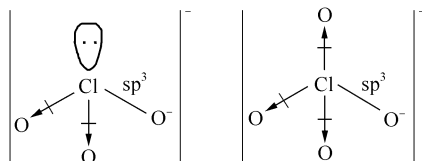


图 2  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$  电子结构

Fig.2 Electronic structures of  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{ClO}_4^-$

为了更清楚的说明  $(d-p)\pi$  配键与  $\text{ClO}_n^- (n=1, 2, 3, 4)$  性质之间的关系, 表 3 列出了  $\text{ClO}_n^- (n=1, 2, 3, 4)$  的化学键强度<sup>[12]</sup>。从表中可以看出, 键强度顺序为:  $\text{ClO}_4^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}^-$ , 该顺序与其稳定性顺序是一致的。

另外, 从图 3 中  $\text{ClO}_n^- (n=1, 2, 3, 4)$  的电荷分布可以看出, 随着氧原子数目的增大, 其电荷分布有明显的不同。仍以  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$  为例,  $\text{ClO}_4^-$  的四个氧原子均匀分布在氯原子的四个方向上, 各方向

的电子云密度基本相同, 稳定性较好;  $\text{ClO}_3^-$  中的三个氧原子都处在氯原子的下面, 孤对电子的电子云较密集于氯原子的原子核周围, 均匀性稳定性较差; 加之随着  $(d-p)\pi$  配键的数目的增大键强度亦增强, 从而导致  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键长缩短(见表 1), 稳定性增大, 氧化性减弱, 因此来看,  $\text{ClO}_3^-$  较  $\text{ClO}_4^-$  氧化性及活性更强, 对应的  $\text{KClO}_3$  和  $\text{KClO}_4$  之间也存在同样的规律。

表 3  $\text{ClO}_n^- (n=1, 2, 3, 4)$  的化学键强度  
Table 3 Bond intensities for  $\text{ClO}_n^- (n=1, 2, 3, 4)$

离子	化学键强度		离子	化学键强度	
	$\sigma$	$\pi$		$\sigma$	$\pi$
$\text{ClO}_3^-$	13.9	2.5	$\text{ClO}^-$	9.5	1.4
$\text{ClO}_2^-$	12.6	2.0	$\text{ClO}_4^-$	17.4	3.4

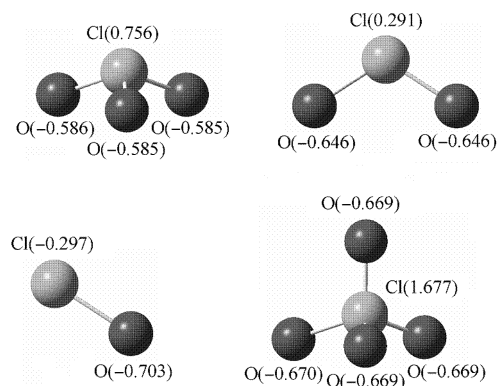


图 3 在 B3LYP/6-311+G(3df) 水平下  $\text{ClO}_n^-$  的电荷分布

Fig.3 Charge distribution of  $\text{ClO}_n^-$  at the B3LYP/6-311+G(3df) level

### 3.3 热力学量变值的比较

从表 4 中可以看出, 3 种反应路径的热力学量的变化顺序一致, 即无论是  $\Delta E$  或  $\Delta H$  或  $\Delta G$ , 其大小变化顺序均为  $1 > 3 > 2$ 。由于  $\Delta H$  为设计的反应路径的标准焓变, 从热力学量变的角度考虑,  $\Delta H$  越小, 反应越容易进行, 因此, 从焓变的角度考虑, 总反

表 4 设计的氯酸钾热分解反应的有关热力学量(298 K)  
Table 4 Relevant thermodynamic values for the decomposition reaction of potassium chlorate (at 298 K)

热力学量/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	反应路径		
	1	2	3
$\Delta E$	50.62	-189.92	-61.83
$\Delta H$	50.64	-193.28	-56.05
$\Delta G$	50.64	-193.28	-51.07

应的控制步为路径 2。

另外,反应中还可能发生了  $\text{ClO}_3^-$  脱氧的连续反应(见表 5),均为吸热反应,从键离解能值的变化顺序上可以看出脱氧越来越容易发生。

表 5  $\text{ClO}_n^- (n=1,2,3)$  的键离解能

Table 5 Bond dissociation energies for  $\text{ClO}_n^- (n=1,2,3)$

反应类型	键离解能/eV	
	B3LYP 计算值	实验值 <sup>[13]</sup>
$\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}$	3.39	3.19
$\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}$	2.35	2.64
$\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}$	1.38	1.45

### 3.4 热分解反应机理的分析

结合上述的研究结果,对图 1 的反应路径进行分析:

#### (1) 路径 1 的反应过程

位于同一晶胞中的两个结构相同的  $\text{ClO}_3^-$  在受外界作用力振动的过程中,其中一个  $\text{ClO}_3^-$  的  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键断裂,形成一个较  $\text{ClO}_3^-$  活泼的  $\text{ClO}_2^-$  和一个游离 O,由于  $\text{ClO}_4^-$  的热稳定性大于  $\text{ClO}_3^-$ ,游离 O 即刻和  $\text{ClO}_3^-$  结合生成一个较  $\text{ClO}_3^-$  稳定的  $\text{ClO}_4^-$ 。经优化后寻找,发现路径 1 的总反应为无过渡态无能垒的吸热反应( $\Delta H = 50.64 \text{ kJ/mol}$ )。

#### (2) 路径 2 的反应过程

由于  $\text{ClO}_2^-$  的稳定性差,吸热后可以继续分解产生两个游离 O,游离 O 与另一晶胞中的两个  $\text{ClO}_3^-$  分别结合生成两个  $\text{ClO}_4^-$ 。路径 2 亦为无过渡态无能垒的反应,该反应为放热反应( $\Delta H = -193.28 \text{ kJ/mol}$ ),反应放出的热足以使系统的温度自行升高,不仅有助于脱氧反应的加速进行,还利于路径 3 的发生。

#### (3) 路径 3 的分解过程

当所有的  $\text{ClO}_3^-$  都生成  $\text{ClO}_4^-$  后,高氯酸钾再发生分解反应生成  $\text{O}_2$ 。经优化后寻找,发现  $\text{ClO}_4^-$  吸热后先经过过渡态 TS1 形成中间体 IM1 ( $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{O}_2$ ),其吸热量  $\Delta H = 32.56 \text{ kJ/mol}$ ;  $\text{ClO}_2^-$  再经过过渡态 TS2 形成  $\text{Cl}^-$  和  $\text{O}_2$ ,该反应为放热反应,放热量  $\Delta H = -100.34 \text{ kJ/mol}$ 。内禀反应坐标(IRC)计算证明了两个过渡态的真实性。

这一反应机理表明,氯酸钾热分解过程中应该有明显的两个放热峰,其中在第一个放热峰发生路径 1 和路径 2 的反应,即氯酸钾生成高氯酸钾的歧

化反应,由于路径 1 的反应活化能比较低,该反应可以很快进行;第二个放热峰发生路径 3 的反应,即高氯酸钾的分解反应。这与前人的实验结果<sup>[6]</sup>是吻合的。

## 4 结论

通过用量子化学的 Gaussian03 程序对氯酸钾热分解反应的具体历程进行计算,发现密度泛函方法 B3LYP/6-311 + G(3df) 的计算值与实验值极为接近,即该方法比较适合氯酸钾热分解反应的研究。在此计算的基础上,本文从微观的角度得出了氯酸钾热分解反应的详细反应机理,即:由于氯酸根中存在的孤对电子以及(d-p) $\pi$  配键的特殊属性,致使其稳定性较差。因此在氯酸钾受热情况下,由于晶体扩散加快,振动振幅加大致使部分氯酸根离子的  $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$  键断裂重新组合生成稳定的高氯酸根离子,当所有的氯酸钾都形成高氯酸钾时,高氯酸钾再发生分解反应放出氧气。这一反应机理与前人的实验结果一致,但比实验的表观历程更为详细,而且给出了理论上的依据,同时也为今后进一步研究氯酸钾与其他烟火药剂的化学反应机理做下了铺垫。

### 参考文献:

- [1] 高荣庆. 高氯酸钾比氯酸钾安全的原因[J]. 爆破器材, 1989, 18(1): 27-29.
- [2] 裴平, 龙源, 姜建武, 等. 氯酸钾性能分析与安全管理对策[J]. 爆破器材, 2006, 35(3): 30-32.
- [3] Nair S M K, Sahish T S. Effect of gamma-irradiation on the thermal decomposition of potassium chlorate [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1993, 175(3): 173-184.
- [4] Cannon J C, Zhang Y C. Catalytic decomposition of potassium chlorate [J]. Journal of Thermal Analysis, 1994, 41: 981-993.
- [5] 钱晓农, 康云川. 氯酸钾热分解机理研究[J]. 云南师范大学学报, 1996, 16(1): 58-61.
- [6] Shimada S. Thermosonimetry and microscopic observation of the thermal decomposition of potassium chlorate [J]. Thermochemica Acta, 1995, 255: 341-345.
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. et al. Gaussian 03(Revision A. 1) [M]. Pittsburgh (USA): Gaussian Inc, 2003.
- [8] Bates J B. Polarized vibrational spectra of potassium chlorate [J]. Journal of Chemical Physics, 1971, 55(2): 494-503.

- [9] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [10] 林梦海. 结构化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [11] Cao Yang. The role of d orbitals in tetrahedral hybrid orbitals of oxy-ions[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1985, 28:641-648.
- [12] 曹阳, 李明. 含氧酸离子  $XO_n^{m-}$  的电子结构与性质的关系[J]. 苏州大学学报: 自然科学版, 1991, 7(3):34-38.
- [13] Li Qianshu, Lu Shunfeng, Xu Wenguo, et al. Molecular structure and electron affinities for the chlorine oxides ClOO, ClOOO, and  $ClO_3(C_{3v})$  [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106:12324-12330.

## A theoretical study of the thermal decomposition mechanism of potassium chlorate

ZHANG Feng WANG PeiLan

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The mechanisms of the thermal decomposition reactions of potassium chlorate have been studied by using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311+G(3df) level of the Gaussian 03 package. The geometries of all the species were optimized, and the thermochemical values and energies were calculated. We conclude that the special properties of the lone pair of electrons and (d-p) $\pi$  coordinate covalent bond existing in potassium chlorate cause its structure to be very unstable. When potassium chlorate absorbs heat, the diffusion speed and the vibration amplitude of the crystal increase, which causes the Cl $\rightarrow$ O bonds in  $ClO_3^-$  to break and reconstruct, and the stable  $ClO_4^-$  is subsequently formed. After all the potassium chlorate has been transformed into potassium perchlorate, the decomposition of potassium perchlorate occurs, with release of all the oxygen. These conclusions are in good agreement with the corresponding experimental data.

**Key words:** potassium chlorate; thermal decomposition; reaction mechanism; quantum chemistry calculation; density functional theory