

Моделирование влияния растворителя на возможность образования катиона HSO_3^+

© Дегтярев^{1*} Андрей Александрович и Ростова² Дария Павловна

Кафедра «Химия и химические технологии». Тамбовский государственный технический университет.
ул. Советская, 106. г. Тамбов, 392000. Россия. Тел.: ¹⁾ (4752) 63-44-44; ²⁾ (4752) 63-44-44.
E-mail: ¹⁾ ad.dykost@gmail.com ; ²⁾ rostova.dariya@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: HSO_3^+ , H_3SO_4^+ DFT, COSMO, олеум, диэлектрическая проницаемость, сольватационные эффекты.

Аннотация

Изучена возможность описания реакций гетеролитической диссоциации серной кислоты и дальнейшего превращения катиона H_3SO_4^+ в HSO_3^+ методом теории функционала плотности. Путем сравнения с расчетными и экспериментальными данными подобран функционал и базисный набор для моделирования данных реакций.

Изучено влияние растворителя на протекание исследуемых реакций: на основании континуальной модели COSMO (неявный учет растворителя) и явного учета растворителя (введение участвующих в реакции частиц в сольватную оболочку из четырех молекул серной кислоты). Показано, что по отдельности ни континуальная модель ни явный учет растворителя не могут адекватно описать изучаемые реакции с точки зрения энергетических эффектов.

Определено, что изучаемые реакции могут протекать только в сильнополярных растворителях. Изучено влияние содержания серного ангидрида в олеуме на энергию образования частиц H_3SO_4^+ и HSO_3^+ . Показано, что увеличение концентрации серного ангидрида с 0 до 15% уменьшает энергию, затрачиваемую на образование частиц H_3SO_4^+ и HSO_3^+ на 2.5 и 3.5 кДж/моль, что приводит к увеличению констант равновесия реакций образования данных продуктов в 2.74 и 4.11 раза.

Сделана приблизительная оценка константы равновесия реакции образования катиона HSO_3^+ , равная $\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} .

Показано, что частицы HSO_3^+ и SO_3 в растворах серной кислоты существуют в форме сильно связанных ассоциатов с серной кислотой, через атом серы $\text{SO}_3/\text{HSO}_3^+$ и кислород H_2SO_4 , расстояние $\text{S}\cdots\text{O}$ в которых равно 1.98 Å для SO_3 и 1.9 Å для HSO_3^+ .