

## Моделирование реакции образования пиросерной кислоты

© Дегтярев<sup>1\*+</sup> Андрей Александрович, Ростова<sup>2</sup> Дария Павловна,  
Здерева<sup>3</sup> Алена Владимировна, Павлинов<sup>4</sup> Роман Юрьевич,  
Тришина<sup>5</sup> Александра Викторовна

Кафедра «Химия и химические технологии». Тамбовский государственный технический университет.

ул. Советская, 106. г. Тамбов, 392000. Россия. Тел.: <sup>1-3,5</sup> +7 (4752) 63-44-44; <sup>4</sup> +7 (4752) 79-52-61.

E-mail: <sup>1</sup> ad.dycost@gmail.com ; <sup>2</sup> rostova.dariya@yandex.ru ; <sup>3</sup> azderevaa@gmail.com ;

<sup>4</sup> pavlinov.roman@bk.ru ; <sup>5</sup> koroleva\_tambov@mail.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** серный ангидрид, DFT, COSMO, пиросерная кислота.

### Аннотация

В работе исследовались механизм и кинетика взаимодействия серного ангидрида с серной кислотой в газовой фазе и растворителе, в качестве которого применялась 100% серная кислота. В качестве расчетного метода оптимизации структур и расчета колебательно-вращательных поправок применялась теория функционала плотности с функционалом  $\omega$ B97x, базисом aug-cc-pVTZ и поправкой на дисперсионное взаимодействие D4. Электронная энергия взаимодействия рассчитывалась на уровне теории связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/CBS.

При рассмотрении взаимодействия одиночных молекул серного ангидрида с серной кислотой было выяснено, что и в газовой фазе и в растворителе реакция является безбарьерной, константы скорости по уравнению Эйринга-Поляни равны  $1.96 \cdot 10^{11}$  (газовая фаза) и  $1.38 \cdot 10^7$  (растворитель). В газовой фазе реакция образования пиросерной кислоты необратима, в растворителе константа равновесия имеет значение 0.44.

Используя полученное значение константы равновесия были вычислены концентрации свободного серного ангидрида и пиросерной кислоты в олеуме, которые хорошо совпадают с экспериментальными значениями вплоть до 20% мольных долей серного ангидрида в олеуме. Были получены расчетные оценки концентрации свободного серного ангидрида в олеуме.

Было изучено влияние образования ассоциатов серной кислоты с серным ангидридом, и двух молекул серной кислоты на кинетику протекания реакции образования серной кислоты. Выявлено, что если принять в качестве реагента ассоциат серной кислоты с серным ангидридом и одиночную молекулу серной кислоты реакция также является безбарьерной, а если реагенты это ассоциат из двух молекул серной кислоты и одиночная молекула серного ангидрида, реакция может проходить по двум примерно равновероятным путям с активационными барьерами 6 и 7 кДж/моль.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Дегтярев А.А., Ростова Д.П., Здерева А.В., Павлинов Р.Ю., Тришина А.В. Моделирование реакции образования пиросерной кислоты. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.72. №10. С.1-8.

DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-10-1.

или

Andrey A. Degtyarev, Daria P. Rostova, Alena V. Zdereva, Roman Y. Pavlinov, Alexandra V. Trishina.

Modeling of the pyrosulfuric acid formation reaction. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.72. No.10. P.1-8.

DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-10-1. (Russian)