

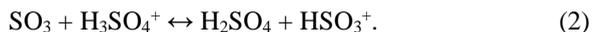
УДК 66.094.524:544.18

*Д. П. Ростова, К. К. Кузьменко**

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО РАВНОВЕСИЯ В ОЛЕУМЕ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Истинными сульфурющими агентами серной кислоты и олеума могут быть HSO_3^+ , H_3SO_4^+ , полисерные кислоты, а также SO_3 , его димеры и тримеры [1].

Одним из наиболее сильных сульфурющих агентов является сульфурилий-катион, образующийся по реакциям:



Суммарная реакция:



Целью данной работы является определение термодинамического равновесия реакций (1)–(2) и констант образования катионов HSO_3^+ и H_3SO_4^+ в 100%-ной серной кислоте и олеуме с концентрацией свободного SO_3 5 и 15%.

Исследование равновесия осуществлялось методом теории функционала плотности с учетом влияния растворителя по континуальной модели COSMO и явным добавлением четырех молекул серной кислоты. Диэлектрическая проницаемость среды бралась 101 (100% H_2SO_4), 259 (5% SO_3) и 359 (15% SO_3) [2]. Конформационный анализ и геометрия наиболее стабильных комплексов растворителя с исследуемыми частицами приведены в работе [3].

В качестве расчетного метода применялся функционал PBE с базисным набором aug-cc-pVTZ, все расчеты проводились в программном комплексе ORCA [4].

Были рассчитаны изменения свободной энергии Гиббса для реакций:

$$\Delta G_1 = G_{\text{HSO}_4^-} + G_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} - 2G_{\text{H}_2\text{SO}_4};$$

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доц. ФГБОУ ВО «ГТТУ» А. А. Дегтярева.

$$\Delta G_2 = G_{\text{HSO}_3^+} + G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G_{\text{H}_3\text{SO}_4^+} - G_{\text{SO}_3};$$

$$\Delta G_3 = G_{\text{HSO}_4^-} + G_{\text{HSO}_3^+} - G_{\text{H}_2\text{SO}_4} - G_{\text{SO}_3}.$$

Все вышеперечисленные энергии рассчитывались с учетом сольватной оболочки из четырех молекул серной кислоты.

Константы равновесия реакций рассчитывались по формуле

$$K_i = e^{-\frac{\Delta G_i}{R \cdot T}}.$$

Результаты расчета энергии Гиббса представлены на рис. 1 – 3.

Сравнение расчетного изменения энергии Гиббса для реакции (1) с экспериментальными данными по равновесию реакции самодиссоциации безводной серной кислоты говорит о высокой точности применяемых методов: расчетное значение $\Delta G_{298} = 19,7$ кДж/моль, экспериментальное $\Delta G_{298} = 20,65$ кДж/моль [2].

Для реакций (1) и (3) наблюдается возрастание ΔG с увеличением температуры, что говорит об отрицательной энтропии данных реакций. Для реакции (2) наблюдается положительная энтропия при малых концентрациях свободного SO_3 (0% и 5%), при ее увеличении до 15% происходит смена знака изменения энтропии реакции.

Из графиков рис. 1, 3 видно, что увеличение доли свободного SO_3 (и соответственно, увеличение диэлектрической проницаемости среды) приводит к смещению равновесия в сторону образования катионов HSO_3^+ и H_3SO_4^+ .

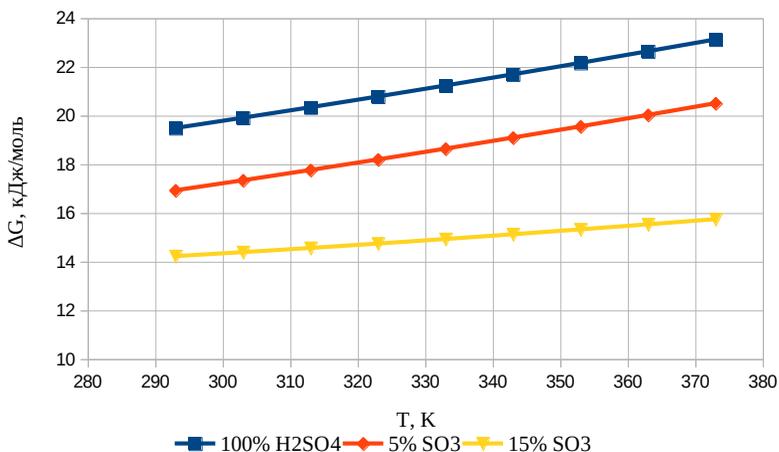


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для реакции (1)

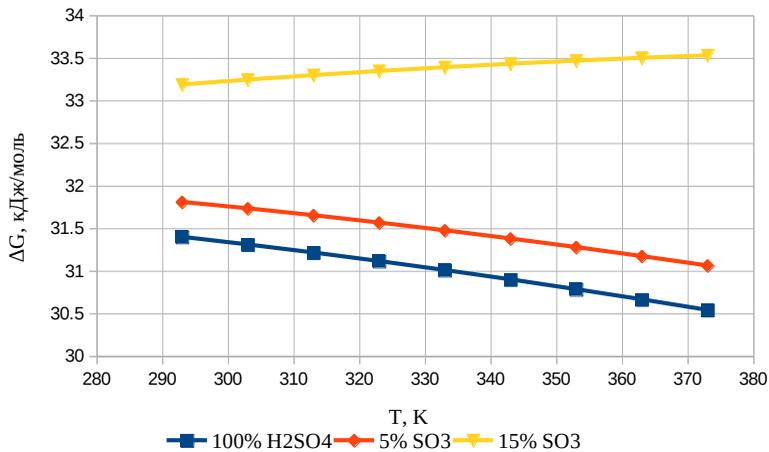


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса для реакции (2)

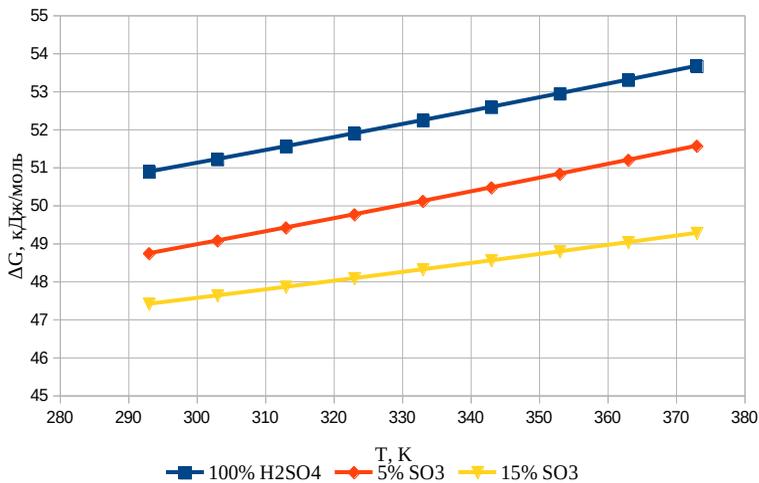


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса для реакции (3)

Расчетные значения константы равновесия в диапазоне температур 20...100 °С для реакции (3) приведены на рис. 4.

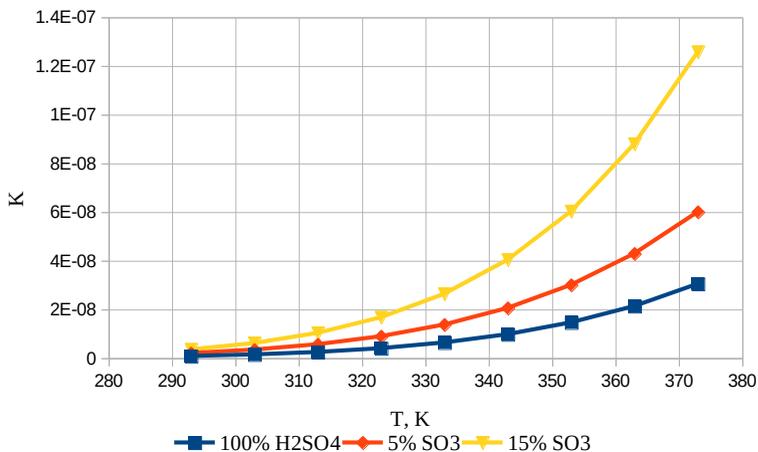


Рис. 4. Изменение константы равновесия для реакции (3)

Из рисунка 4 видно, что константа равновесия реакции (3) растет при увеличении температуры и при переходе к более концентрированному олеуму, максимальное значение которого она достигает $1,26 \cdot 10^{-7}$ при 100 °C и 15% свободного SO₃.

Список литературы

1. Okuyama, T. I. Organic Chemistry: A Mechanistic Approach / T. I. Okuyama, H. Maskill. – OUP Oxford, 2013.
2. Warlafen, G. Raman Spectral Studies of Oleums / G. Warlafen // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 40. – P. 2326 – 2341. DOI: 10.1063/1.1725511.
3. Дегтярев, А. А. Моделирование влияния растворителя на возможность образования катиона HSO₃⁺ / А. А. Дегтярев, Д. П. Ростова // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 62, № 4. – С. 51 – 56. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-51.
4. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // WIREs Comput Mol Sci. – 2017. – V. 8(1). – P. e1327. DOI: 10.1002/wcms.1327.

Кафедра «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ»