

УДК 541.124

ПЕРЕНОС ПРОТОНА В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ¹

Федорова И.В., Крестьянинов М.А., Сафонова Л.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, E-mail: fiv@isc-ras.ru

Ab initio методом молекулярной динамики Кара-Парринелло изучены структурные и энергетические характеристики системы фосфорная кислота (H_3PO_4) – N,N-диметилформамид (ДМФА) во всей области составов. Установлено, что молекулярная форма частиц во всей изученной области составов преобладает над ионной. Водородное связывание между молекулами кислоты сильнее, чем между H_3PO_4 и ДМФА.

Показано, что процесс переноса протона между молекулами фосфорной кислоты наблюдается во всей концентрационной области. При $x_{\text{H}_3\text{PO}_4} \sim 0.19$ м.д. этот процесс требует очень больших энергетических затрат, высота барьера составляет 17.8 кДж/моль. При $x_{\text{H}_3\text{PO}_4} \geq 0.37$ м.д. вид этих кривых слабо зависит от концентрации кислоты, значения энергетических барьеров при переносе протона близки между собой. Для чистой фосфорной кислоты высота барьера составляет 7.9 кДж/моль.

Вид профилей свободной энергии при переносе протона от кислоты к ДМФА различен по всему изученному составу. Переход от одноянного к двухъянному профилю наблюдается при $x_{\text{H}_3\text{PO}_4} \geq 0.52$ м.д. В области высокого содержания кислоты (~ 0.89 м.д.) поверхность становится симметричной. В этом случае высота энергетического барьера при переносе протона от кислоты к ДМФА гораздо меньше, чем рассчитанное значение для чистой кислоты.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда, проект № 15-43-03088.