

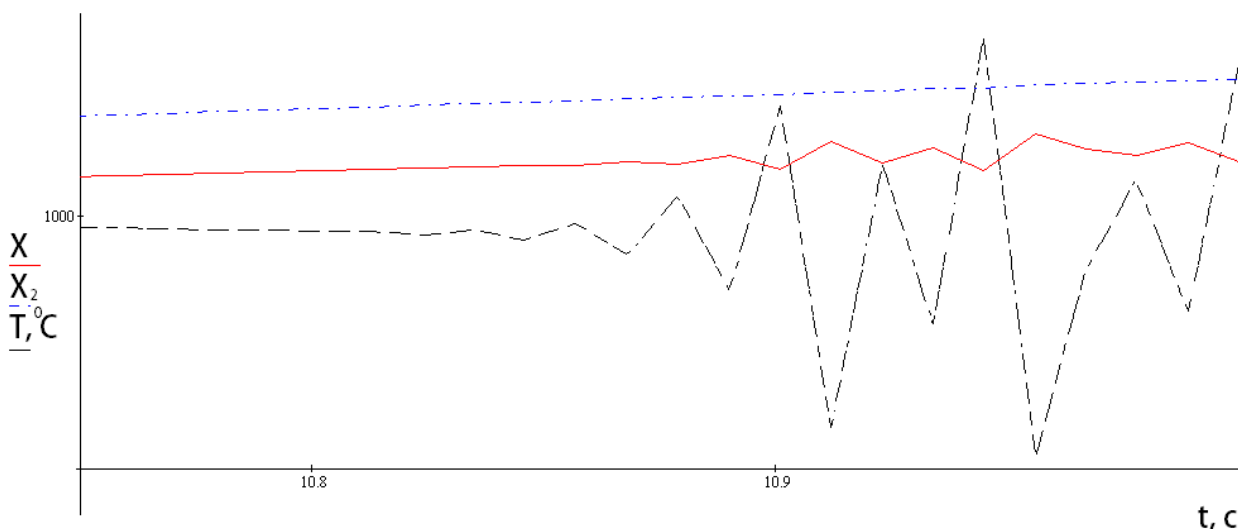


Рис. 2 – Кинетические зависимости изменения состава газовой среды и температуры (выделенная область)

При моделировании процесса открывается возможность нахождения критической температуры, при которой появляется автоколебания. Что при производстве реальных образцов позволит избежать появления неоднородности концентрации на поверхности.

1. Скороход, В.В. О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах [Текст] / В.В. Скороход, В.П. Солнцев // Доп. НАНУ. - 2001. - № 11. - С. 74 - 80.
2. Ляхов, Н.З. Природа гетерогенности и макрокинетика топохимических реакций разложения твердых тел [Текст] / Н.З. Ляхов // Известия СО АН СССР, 1985, № 5, сер. Химические науки, выпуск 2, с. 3-18.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Захаров И. И.¹, Лория М.Г.¹, Целищев А.Б.¹, Минаев Б.Ф.²

¹Технологический институт Восточнoукраинского национального института
имени Владимира Даля (г. Северодонецк), zvonu@rambler.ru

²Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, г. Черкассы.

Почти 40 лет назад, азербайджанские химики, отец и сын Нагиевы преподнесли научную загадку [1] – осуществили реакцию связывания азота в виде N₂O через взаимодействие N₂ с перекисью водорода НООН при среднетемпературных условиях (T≈500°C, P=1 атм). В данном сообщении представлен возможный механизм такого процесса, обоснованный квантово-химическими расчетами методом теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Основной особенностью реализованного процесса является наличие в реакционной газовой фазе активных ОН и ООН радикалов с соотношением концентраций [ООН]/[ОН] ~ 10³ ÷ 10⁷ [2]. В связи с этим, нами рассмотрена возможность активации N₂ гидроперекисным радикалом ООН. На рис. 1 представлены результаты расчета энергетического профиля такой реакции, которая характеризуется низкоэнергетическим (E_a=79,2 кДж/моль) переходным состоянием (ПС) и образованием промежуточного продукта НОО-N=N-ООН:



Из анализа квантово-химических результатов расчета переходного состояния (ПС) активации молекулярного азота гидропероксидными радикалами НОО• на рис. 2

представлена схема молекулярно-орбитального взаимодействия $\text{HOO} + \text{N}_2 + \text{OOH}$ через синглетное спаривание радикалов в присутствии N_2 .

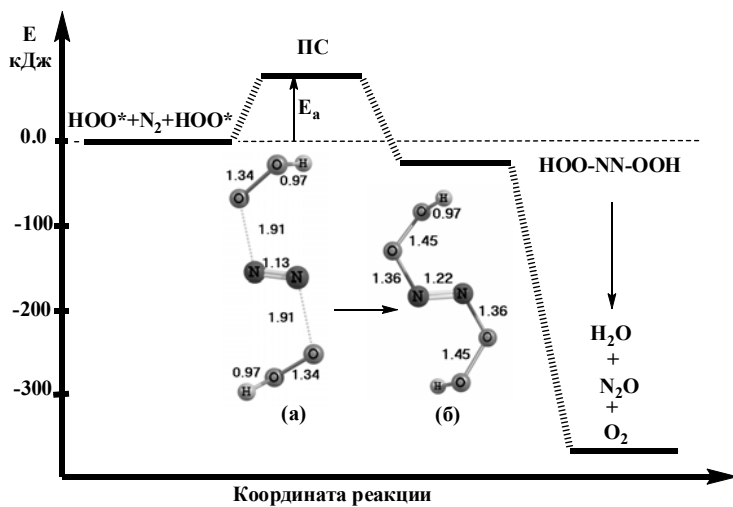


Рис. 1 – Рассчитанный методом теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df) энергетический профиль для реакции активации молекулярного азота с помощью гидро-перекисного радикала HOO^* в возбужденном состоянии ($^2\text{A}'$). Рассчитанная структура (а) характеризует переходное состояние (ПС) активации; структура (б) характеризует интермедиат реакции.

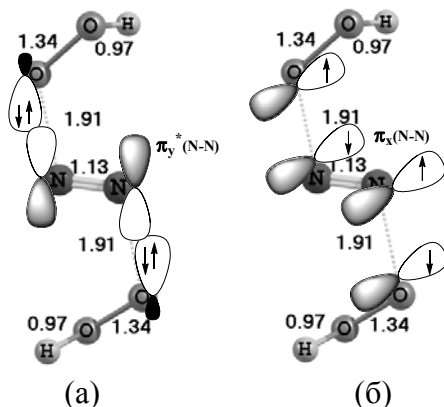
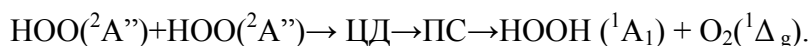


Рис. 2 – Схема молекулярно-орбитальной активации $\text{N} \equiv \text{N}$ пероксидными радикалами в переходном активированном комплексе: (а) неподделенные пары HOO радикалов участвуют в π -сопряжении с разрыхляющей π_y^* -орбиталью N_2 ; (б) неспаренные электроны HOO радикалов участвуют в π -сопряжении со связывающей π_x -орбиталью N_2 . Рассчитанные геометрические параметры (длины связей) переходного состояния даны в Å.

Из представленной молекулярно-орбитальной схемы (рис.2) следует, что электронное состояние пероксидного радикала соответствует не основному ($^2\text{A}''$), а возбужденному состоянию $\text{HOO}^*(^2\text{A}')$, когда неспаренный электрон находится на σ -молекулярной орбитали HOO (а не на π -МО, как для основного состояния HOO). Каким образом в экспериментальных условиях процесса активации $\text{N} \equiv \text{N}$ могут возникать пероксидные радикалы в возбужденном состоянии $\text{HOO}^*(^2\text{A}')$? Ведь энергетическая разница этих состояний ($T_0 = 0,87$ эВ [3]) из-за очень малого момента перехода $\text{X } ^2\text{A}'' \rightarrow \text{A } ^2\text{A}'$ [4] может быть преодолена только с помощью сенсibilизатора. Наиболее подходящим сенсibilизатором в этом случае может быть синглетный кислород $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, так как его энергия относительно основного $\text{O}_2(^3\Sigma_g)$ состояния составляет $T_0 = 0,98$ эВ, что как раз чуть выше $0,87$ эВ и он долго живет в газовой фазе ($\tau \approx 45$ мин).

Возможность образования синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ при димеризации пероксидных радикалов HOO недавно продемонстрировано в работе [5]. Нами в табл.1 представлены B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спин-поляризованные расчеты димеризации гидропероксидных радикалов HOO с образованием циклического димера (ЦД) и генерированием синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$:



Важно отметить (табл.1), что этот процесс является самопроизвольным ($\Delta_r G^\circ_{298} \approx -40$ кДж) и не требует энергии активации.

Таблиця 1 – Данные квантово-химического DFT-расчета полной энергии E_{total} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S°_{298} для реагентов, продуктов и переходного состояния (ПС), а также термодинамических величин $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ и $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ для реакции димеризации гидропероксидных радикалов НОО с образованием циклического димера (ЦД) и генерированием синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$:



Молекулярная система (симметрия, электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) спин-поляризованный расчет			
	Полная энергия E_{total} (ат. ед.)	Энергия нулевых колебаний E_0 (кДж/моль) ^а	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ кДж/моль ^б	S°_{298} Дж/(моль·К)
НОО ($C_s - ^2A''$)	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 ^б [+2,1] ^б	228,7 [229,1] ^б
+ НОО ($C_s - ^2A''$)	-150,96833	37,1 (0)	+7,2 [+2,1] ^б	228,7 [229,1] ^б
↓ ЦД ($C_{2h} - ^1A$) Рис. 3, а	-301,95591 $\Delta H = -39,1$ кДж/моль	85,6 (0)	-	357,0
↓ ПС ($C_1 - ^1A$) Рис. 3, б	-301,94126 $E_a = -16,0$ кДж/моль	70,3 (1) $i\omega = 1110 \text{ см}^{-1}$	-	303,7 -
↓ НООН ($C_2 - ^1A_1$)	-151,61319	69,8 (0)	-107,7 [-136,1]	227,0 [233,0]
+ O_2 ($^1\Delta_g$)	-150,36347	9,8 (0)	+42,1 [+94,1]	195,8 [205,0]
----- $\Delta_r G^{\circ}_{298} =$ -69,7 кДж [-40,2 кДж]	-----	-----	$\Delta_r H^{\circ}_{298} =$ -80,0 кДж ^с [-46,2 кДж]	$\Delta_r S^{\circ}_{298} =$ -34,6 Дж/К [-20,2 Дж/К]

^а) В скобках приведено число мнимых частот в колебательном спектре молекул. Отсутствие мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (стационарную). Наличие одной мнимой частоты характеризует структуру переходного состояния (ПС).

^б) Теплоты образования рассчитаны относительно энергетического уровня простых веществ $N_2(^1\Sigma_g)$, $O_2(^3\Sigma_g)$ и $H_2(^1\Sigma_g)$ с учетом энергии нулевых колебаний E_0 : $\Delta H = \Delta E_{\text{total}} + \Delta E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж. ^б) В квадратных скобках приведены экспериментальные значения термодинамических параметров, взятых из базы данных NIST: [http://webbook.nist.gov/chemistry].

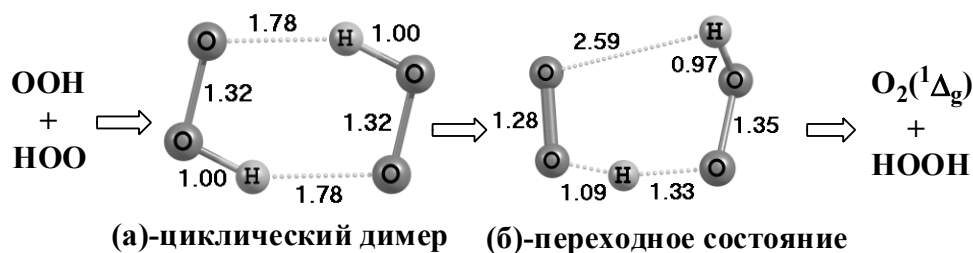


Рис.3 - B3LYP/6-311++G(3df) спин-поляризованный расчет реакции димеризации гидроперекисного радикала HO· с генерацией синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$:

(а) - рассчитанная структура циклического димера (ЦД);
(б) - структура переходного состояния (ПС).

Таким образом, нами обоснован процесс активации и связывания молекулярного азота в виде N_2O через взаимодействие N_2 с гидроперекисными радикалами $HO\cdot^*$ в возбужденном состоянии, которое сенсibilизировано синглетным кислородом $O_2(^1\Delta_g)$. Генерирование $O_2(^1\Delta_g)$ через димеризацию радикалов HO· с последующей сенсibilизацией возбужденного состояния $HO\cdot^*$ можно рассматривать как один из механизмов синергетического эффекта при окислении субстрата в присутствии перекисных радикалов.

1. *Нагиев, М.Ф.* Связывание азота в виде его закиси / [М.Ф. Нагиев, Т.М. Нагиев, Ф.А. Асланов и др.] - ДАН СССР. - 1973. - Т. 213. - № 5. - с.1096 - 1098.
2. *Нагиев, Т. М.* Сопряженные реакции окисления перекисью водорода / Т. М. Нагиев - Успехи химии. - 1985. - Т. 54. - № 10. - с.1654 - 1673.
3. *Minaev, B.F.* Photochemical Water Decomposition in the Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism / [B.F.Minaev, I.I. Zakharov, A.B. Tselishev et al.] - ChemPhysChem - 2010. - Vol. 11. - № 18. - P. 4028-4034.
4. *Минаев, Б.Ф.* Расчет анизотропии g-фактора по методу ППДП с учетом COB / Б.Ф. Минаев - Оптика и спектроскопия - 1974. - Т. 36. - №2. - с. 275-279.
5. *Xu, X.* The gas phase reaction of singlet dioxygen with water: a water-catalyzed mechanism / [X. Xu, R.P. Muller, W.A. Goddard III.] - Proc. Natl. Acad. Sci. USA. - 2002. - Vol. 99 - № 6. - p.3376 - 3381.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ЛИЦЬОВОГО ШАРУ ТРОТУАРНОЇ ПЛИТКИ

Путієнко Т.В., Статюха Г.О.

Національний технічний університет України «КПІ», taras.v@meta.ua

Найбільш ефективним способом виробництва тротуарної плитки на сьогодні є об'ємне напісху вібпресування. Вироби, отримані в такий спосіб, мають високі експлуатаційні характеристики при високій продуктивності виробництва. Формувальні машини, що використовуються у виробництві тротуарної плитки дозволяють формувати двохшарову плитку. Така плитка має основний шар який забезпечує високі експлуатаційні характеристики і лицьовий (фактурний) шар товщиною близько 4-6 мм, який у своєму складі додатково містить барвник. Така технологія виробництва дозволяє отримувати тротуарну плитку будь-яких кольорів без суттєвого підвищення собівартості. Крім того, за наявності відповідного обладнання, технологія вібпресування дозволяє розширити асортимент тротуарної плитки використанням технології "ColorMix", яка полягає у не повному змішуванні кількох різнокольорових бетонних сумішей при формуванні фактурного шару тротуарної плитки. Зазвичай, для виробництва плитки "ColorMix" необхідне додаткове обладнання, яке здебільшого пропонують такі іноземні компанії як "WuerschumGmbH", "HESSMaschinenfabrikGmbH&Co.KG" і "MasaGmbH". Встановлення такого обладнання