

Важливим є те, що, згідно отриманих даних, в забороненій зоні біля нижньої границі зони провідності розміщується декілька одноелектронних рівнів, енергія яких нижча нуля (~-0,04). Це свідчить про самочинність переходу електрона з адсорбованої молекули на пірамідальне наноутворення з генерацією позитивно зарядженого молекулярного іона. Такий перехід не пов'язаний з накопиченням на молекулярному іоні енергії електронного збудження, а лише коливальної енергії, поява якої є наслідком невідповідності рівноважних структур адсорбованої молекули та утвореного з неї іона. Розгляд питання про розподіл цієї енергії по внутрішнім коливальним станам молекулярного іона і про можливість її локалізації на певних хімічних зв'язках потребує додаткової інформації про просторову структуру молекули аналіта.

Таким чином, можна стверджувати, що достатньо велика напруженість електростатичного поля в околі наноутворення на поверхні поруватого кремнію разом з наявністю незанихтаних одноелектронних рівнів біля дна зони провідності дозволяють пояснити загальні особливості методу безматричної лазерної десорбційної іонізації.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ

“SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” И “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O”

Хома Р.Е.^{1,2}, Шестака А.А.², Титула В.Н.¹, Гельмбольдт В.О.^{2,3}

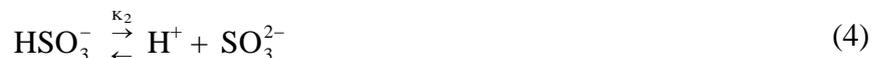
¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, rek@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

³Одесский государственный медицинский университет

В продолжение исследований равновесных процессов в системах “оксид серы (IV) – амины – вода” [1, 2] проведено компьютерное моделирование взаимодействия в системах “оксид серы (IV) – гексаметилентетрамин (гексаметилендиамин) – вода”.

Оксид серы (IV) при растворении в воде образует моногидрат (уравнение 1), продуктами диссоциации которого являются гидросульфит-, пиросульфит- и сульфит- ионы (уравнения 2–4). Автопротолиз воды описывается уравнением (5).

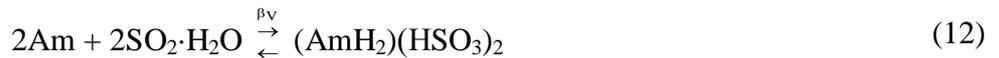


В водных растворах аминов протекает их протонирование (гексаметилентетрамин (ГМТА)) (6), а в случае диаминов (гексаметилендиамин (ГМДА)) – дипротонирование (6, 7).



Как отмечено выше, в системах “SO₂ – Am – H₂O” образуются “ониевые” сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты (уравнения 8–10 – в случае ГМТА; 11–13 – в случае ГМДА).





Учитывая закон действующих масс (уравнения 1 – 13), уравнения материального баланса по сере (14 – в случае ГМТА; 15 – в случае ГМДА), азоту (16 – в случае ГМТА; 17 – в случае ГМДА), условие электронейтральности (18 – в случае ГМТА; 19 – в случае ГМДА) получаем две системы математических уравнений: (1 – 6, 8 – 10, 14, 16, 18) и (1 – 7, 11 – 13, 15, 17, 19).

$$Q_S = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + [(\text{AmH})_2\text{SO}_3] + [(\text{AmH})\text{HSO}_3] + 2[(\text{AmH})_2\text{S}_2\text{O}_5] \quad (14)$$

$$Q_S = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + [(\text{AmH}_2)\text{SO}_3] + 2[(\text{AmH}_2)(\text{HSO}_3)_2] + 2[(\text{AmH}_2)\text{S}_2\text{O}_5] \quad (15)$$

$$Q_N = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + 2[(\text{AmH})_2\text{SO}_3] + [(\text{AmH})\text{HSO}_3] + 2[(\text{AmH})_2\text{S}_2\text{O}_5] \quad (16)$$

$$Q_N = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + [(\text{AmH}_2)^{2+}] + [(\text{AmH}_2)\text{SO}_3] + [(\text{AmH}_2)(\text{HSO}_3)_2] + 2[(\text{AmH}_2)\text{S}_2\text{O}_5] \quad (17)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{AmH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (18)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{AmH}^+] + 2[(\text{AmH}_2)^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] \quad (19)$$

Решение приведенных выше систем уравнений с использованием данных рН-метрического титрования приводит к установлению компонентного (ионного и молекулярного) состава систем “SO₂ – Am – H₂O” (Am = ГМТА, ГМДА). С привлечением полученных данных были рассчитаны константы комплексообразования “ониевых” сульфитов (β_I и β_{IV}).

Установлено, что в системе “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O” с увеличением общего содержания оксида серы (IV) ионная сила прямолинейно уменьшается (рис., зависимость 1) за счет связывания $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$, а в системе “SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” – прямолинейно увеличивается (рис., зависимость 2) за счет накопления незакомплексованных HSO_3^- , SO_3^{2-} и протонирования свободного C₆N₄H₁₂. Причем, ионная сила в первой системе более чем на порядок выше, чем во второй системе, что, по-видимому отражает различия в основности ГМДА и ГМТА. Указанные зависимости описываются уравнением (20), параметры которого приведены в табл. 1.

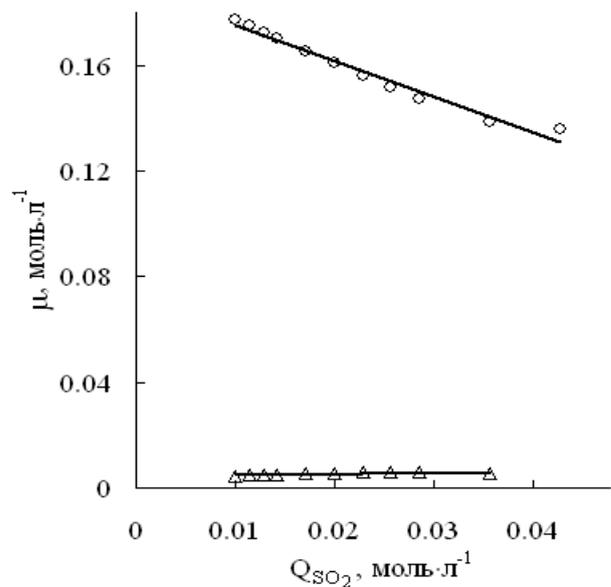


Рис. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , моль·л⁻¹) в системах “SO₂ – NH₂(CH₂)₆NH₂ – H₂O” (1) и “SO₂ – C₆N₄H₁₂ – H₂O” (2) при 293 К.

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{\text{SO}_2} \quad (20)$$

Таблиця 1 – Значения параметров A_i , B_i в уравнении (20)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.189	-1.356	0.976	11
ГМТА	0.003	0.103	0.958	12

Зависимость концентрационных констант комплексообразования β_{IV} и β_I для систем с ГМДА и ГМТА, соответственно, от ионной силы описывается уравнением (21), параметры которого приведены в табл. 2

$$p\beta_i = A_i + B_i \sqrt{\mu}, \quad (21)$$

Таблиця 2 - Значения параметров A_i , B_i в уравнении (21)

Амин	A_i	B_i	R^2	n
ГМДА	0.18	-43.64	0.982	8
ГМТА	-6.59	-112.3	0.949	7

Термодинамическая константа $\beta_{IV} < 1$, а $\beta_I > 1$ (табл.2). Связывание оксида серы (IV) в устойчивые “ониевые” сульфиты происходит за счет значительного вклада концентрационной компоненты констант β_{IV} и β_I ($B_i < -40$, табл. 2).

1. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771–777.
2. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. Mathematical modeling of the complexation in the systems "sulphur dioxide - ethanolamines - water" // Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: Book of Abstracts. May 26-28, 2009, Chisinau, Moldova. – P. 92.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТО-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

Целищев А.Б., Захаров И.И., Захарова О.И., Лория М.Г.

Технологический институт Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, г. Северодонецк, atp00@ukr.net

В данной работе предложена принципиальная схема и физико-химическое обоснование процесса окисления метана в метанол в воздушной паро-газовой системе $CH_4 + H_2O + O_2$ ($T=100$ °С, атмосферное давление) при наличии источника УФ-излучения ($\lambda > 250$ нм) и автокаталитического действия азотной кислоты. В общем виде процесс образования метанола описывается реакцией: $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (h\nu/HNO_3) \rightarrow CH_3OH$. [1]

Очень хорошим акцептором атомарного водорода является диоксид азота NO_2 , который при высоких температурах $T > 700$ К может эффективно активировать даже метан: $CH_4 + NO_2 \rightarrow CH_3 + HNO_2$. Основываясь на этих экспериментальных результатах, можно предположить, что лимитирующую стадию взаимодействия метильного радикала с молекулой воды в процессе фотохимической конверсии метана можно существенно ускорить через каталитическое участие диоксида азота NO_2 в реакционной среде.

В табл. 1 приведены результаты квантово-химического DFT расчета термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой воды (в присутствии NO_2):

