

талігічних реакцій деструкції ТДП<sup>+</sup>СГ та МГ<sup>+</sup>СГ спостерігаються при низьких рН, а для ТХФ — при рН, близьких до нейтральних. Знайдено, що анатаз виявляє підвищену активність у водно-спиртових розчинах у порівнянні з рутилом. Показано, що добавки етанолу можуть змінювати швидкість фотопроцесу (ТДП<sup>+</sup>СГ, МГ<sup>+</sup>СГ) або практично не впливати на нього (ТХФ).

**SUMMARY.** The influence of pH and ethanol on adsorption and photocatalytic destruction of dyes (methylene blue (MB<sup>+</sup>СГ), tetrachlorofluoresceine (TCF)) and surface-active compound (tetradecylpyridinium chloride (TDP<sup>+</sup>-СГ)) on TiO<sub>2</sub> in aqueous solution was investigated. The TDP<sup>+</sup>СГ and MB<sup>+</sup>СГ sorption on TiO<sub>2</sub> increases, TCF — decreases with pH increasing. The high rates of TDP<sup>+</sup>СГ and MB<sup>+</sup>СГ photocatalytic destruction were observed at low pH and for TCF the highest rate is at neutral pH. Anatase showed higher activity in water-ethanol solutions in compare with rutile. The ethanol addition can accelerate photoprocess (TDP<sup>+</sup>СГ, MB<sup>+</sup>СГ) and does not influence on the rate of TCF destruction.

1. *Stylidi M., Kondarides D., Verykios X.* // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -**40**. -P. 271—286.

2. *Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C. et al.* // Ibid. -2003. -**42**. -P. 187—201.
3. *Watson S., Beydoun D., Scott J., Amal R.* // J. Nanoparticle Research. -2004. -**6**. -P. 193—207.
4. *Semenikhin O.A., Kazarinov V.E., Jiang L. et al.* // Langmuir. -1999. -**11**, № 15. -P. 3731—3737.
5. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 12. -С. 1255—1257.
6. *Липсон Г., Ступл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К Рочестера.* -М.: Мир, 1986.
9. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
10. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // J. Molec. Struc. -2004. -**700**. -P. 175—181.
11. *Макарова Е.Д., Белинская Ф.А.* // Ионный обмен и ионометрия. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. -С. 3—43.
12. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // Appl. Surface Science. -2003. -**214**. -P. 222—231.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2006

УДК 539.192 + 546.172.6:665.642

**И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова**

## **О ВОЗМОЖНОСТИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ЕГО ОКИСЛАМИ**

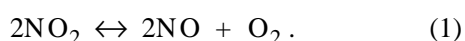
Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием расширенного базиса 6-311++G(3df) показано, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия через электронно-возбужденное состояние NO<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A''). На основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных предложен автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N<sub>2</sub>, в котором азотистая кислота HNO<sub>2</sub> является катализатором окислительного процесса. Продукты распада HNO<sub>2</sub> служат потенциальным источником электронно-возбужденного состояния диоксида азота •O-N=O (<sup>2</sup>A''), которое характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь N≡N и осуществить реакцию окисления молекулярного азота.

Газообразная молекула •NO<sub>2</sub> в основном электронном состоянии характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме азота и точечной группой симметрии C<sub>2v</sub>. Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула NO<sub>2</sub> имеет меньшее значение энергии диссоциа-

ции (NO+O), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода NO<sub>2</sub> выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору,

© И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, 2007

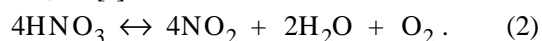
поскольку продукт его разложения NO даже при нормальных условиях быстро окисляется молекулярным кислородом до NO<sub>2</sub> и его можно снова вернуть в цикл окисления. Так, недавно установлено, что NO<sub>2</sub> является хорошим катализатором газофазного окисления метана [1]. Оксид азота •NO начинает заметно диссоциировать на атомы N и O только при температуре около 1700 К [2], поэтому использовать NO<sub>2</sub> как регенерируемый окислитель на практике возможно до этой температуры. Диоксид азота начинает разлагаться при 413 К и полностью заканчивает — при 893 К по суммарной реакции [3]:



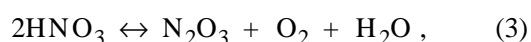
Там же указано, что выше этой температуры под атмосферным давлением NO<sub>2</sub> существовать уже не может.

На основании приведенных значений пределов термостойкости следовало бы сделать заключение о невозможности применения NO<sub>2</sub> в качестве окислителя при температурах от 893 до 1700 К. Однако известно изобретение [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота в парах азотной кислоты при температурах 758—1173 К.

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [5]:

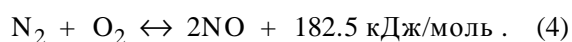


При интенсивном нагревании разложение HNO<sub>3</sub> проходит по суммарной реакции [5, 6]:



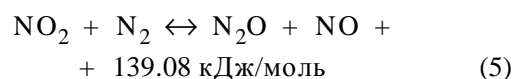
которая на 100 % завершается при 531—533 К. Экспериментальная энергия активации реакции (3) находится в пределах 134—155 кДж/моль [4]. Из реакций (2) и (3) видно, что NO<sub>2</sub> является продуктом разложения азотной кислоты при температурах значительно ниже температур синтеза, указанных в патенте [4].

Следовательно, NO<sub>2</sub> при температурах выше 893 К еще существует, но, по-видимому, с очень коротким временем жизни, которого, однако, вполне достаточно, чтобы взаимодействие в среде молекулярного азота при температурах 758—1173 К привело к 85 %-му приросту оксидов азота [4]. В этих условиях молекулярный кислород еще не диссоциирует на атомы. Лишь при  $T \geq 1500$  К начинается (на ~0.1—0.2 %) протекать реакция [2]:



Таким образом, согласно работе [4], молеку-

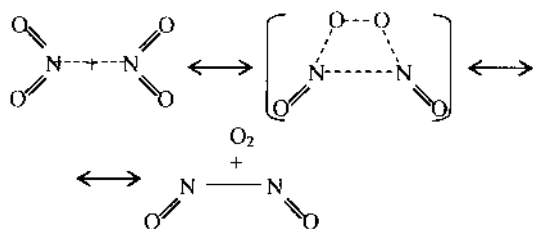
лярный азот окисляется азотной кислотой или продуктами ее распада, что позволило авторам сделать вывод о возможном отказе от использования аммиака в производстве азотной кислоты. Можно полагать, что такой метод фиксации азота, который осуществляется при температурах ниже, чем по реакции (4), предполагает участие в реакции окисления N<sub>2</sub> возбужденного состояния NO<sub>2</sub>, так как эндотермическая реакция с участием основного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>):



сопровождается уменьшением энтропии ( $\Delta S_{298}^0 = -1.23$  Дж/(моль·К)) и является термодинамически запрещенной [7]. В качестве критерия возможности осуществления реакции обычно используют изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$ . Так, при значениях  $\Delta_r G_{298}^0 < 0$  реакция возможна и протекает самопроизвольно, в интервале 0—40 кДж/моль осуществление реакции сомнительно, а при значениях  $\Delta_r G_{298}^0 > 40$  кДж/моль реакция невозможна, однако могут помочь специальные условия ее проведения. Заметим, что участие катализатора в процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

В настоящее время, пользуясь разработанным более 50 лет назад методом связывания азота через аммиак, сотни заводов всех континентов вырабатывают из воздуха более 20 миллионов тонн связанного азота в год. Три четверти этого количества идет на производство азотных удобрений, но дефицит азота на посевных площадях земного шара составляет более 80 миллионов тонн в год. Азотная промышленность пока не в состоянии насытить почву данным элементом. Использование высоких температур и давлений, многостадийных процессов, сложного оборудования, дорогостоящих катализаторов и дефицитных материалов требует огромных капиталовложений. Поэтому во всем мире не прекращаются поиски новых, более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота, чему и посвящена настоящая работа.

Хорошо известно, что реакция (1) при  $T \leq 413$  К характеризуется наличием димера (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с одной стороны реакции [2] и наличием димера (NO)<sub>2</sub> — с другой стороны [8]. Она интересна тем, что при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, а даже несколько замедляется. При объяснении этой аномалии скорости можно исходить из того, что переходное состояние реакции включает в себя обе димерные структуры:

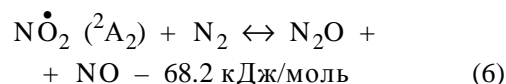


Упрощенно можно сказать, что движущей силой такого механизма реакции является наличие неспаренного электрона на атомах азота в молекулах  $\bullet\text{NO}_2$  и  $\bullet\text{NO}$ , что содействует формированию связи N–N в ходе всего процесса.

В случае высоких температур, когда молекулы  $\text{NO}_2$  находятся в преддиссоционном состоянии ( $T \geq 893 \text{ K}$ ), можно предположить, что их электронное состояние будет соответствовать электронно-возбужденному состоянию. Ниже диссоционного предела, кроме основного ( $X^2A_1$ )-состояния, молекула  $\text{NO}_2$  имеет три дублетных возбужденных состояния с различной симметрией электронных термов:  ${}^2B_2$ ,  ${}^2B_1$  и  ${}^2A_2$  [9]. Детальные квантово-химические расчеты электронной структуры и термодинамических параметров молекулы  $\text{NO}_2$  с симметрией  $C_{2v}$  в различных электронных состояниях ( ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_2$ ,  ${}^2B_1$ ,  ${}^2A_2$ ) и основного состояния молекул  $\text{N}_2$  ( ${}^1\Sigma_g$ ),  $\text{O}_2$  ( ${}^3\Sigma_g$ ) приведены в табл. 1. В квантово-химических расчетах использован неэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [10, 11]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур проведена с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов и атомные спиновые заселенности рассчитывались на основе анализа электронной плотности по Малликену. Все расчеты проводились с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [12].

Результаты расчета молекулы диоксида азота показывают (табл. 1), что возбужденные состояния (термы  ${}^2B_2$  и  ${}^2A_2$ ) характеризуются локализацией неспаренного электрона на атомах кислорода  $\text{NO}_2$  в отличие от основного состояния  ${}^2A_1$  и возбужденного  ${}^2B_1$ , в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме азота  $\bullet\text{NO}_2$ . Вследствие этого формирование активированного комплекса реакции бимолекулярного взаимодействия  $\text{NO}_2$  с  $\text{N}_2$  может происходить по механизму с участием кислорода как активного цен-

тра в  $\text{NO}_2$  (термы  ${}^2B_2$  и  ${}^2A_2$ ). Именно при таком механизме реакции диоксид азота будет являться активным переносчиком кислорода на окисляемое вещество. Рассчитанные в данной работе термодинамические характеристики возбужденного состояния  ${}^2A_2$  молекулы  $\text{NO}_2$  с симметрией  $C_{2v}$  ( $\Delta H_{298}^{\circ} = 241.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $S_{298}^{\circ} = 243.3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ) приводят к выводу, что реакция



является термодинамически разрешенной и может протекать самопроизвольно ( $\Delta_r G_{298}^{\circ} = -66.9 \text{ кДж/моль}$ ). В термодинамическом расчете реакции для  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  использованы экспериментальные значения  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $S_{298}^{\circ}$  [7].

До недавнего времени не было экспериментальной информации по  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ). Лишь в 1989 году появилось сообщение [13] о первом наблюдении этого состояния, которое не может быть получено прямым фотовозбуждением  $\text{NO}_2$  из основного состояния  ${}^2A_1$ , поскольку переход  $A_1 \rightarrow A_2$  является запрещенным по симметрии [14]. Состояние  ${}^2A_2$  лежит выше основного  ${}^2A_1$  на 2.028 эВ ( $16360 \text{ см}^{-1}$ ) с учетом энергии нулевых колебаний [13]. Геометрические параметры  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ), полученные на основе спектроскопического анализа, составляют:  $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 108.4^{\circ}$  [14].

Наиболее раннее теоретическое исследование  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ) было проведено методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП), согласно которому равновесные геометрические параметры  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ) составляют:  $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} \approx 110^{\circ}$  [15]. Современные квантово-химические расчеты с расширенным базисом и почти полным учетом электронной корреляции полностью подтвердили эти результаты равновесной геометрии [16]. На основе этих расчетов авторы [16] пришли к выводу, что рассчитанное равновесное расстояние  $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$  для  $C_{2v}$ -симметричной структуры  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ) не может быть согласовано с экспериментальным значением  $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$  в ходе дальнейшего уточнения квантово-химической теории. В расчетах колебательного спектра  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_2$ ) показано, что  $C_{2v}$ -симметричная структура характеризуется наличием одной мнимой частоты, то есть является переходным состоянием для конверсии в  $C_s$ -структуру с неэквивалентными длинами связей  $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ :  $r(\text{N}-\text{O}_A) = 1.183 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{N}-\text{O}_B) = 1.513 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{ONO} = 109.5^{\circ}$ . Отмечено, что среднее расстояние N–O составляет  $1.348 \text{ \AA}$ , что хорошо соответствует эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического DFT-расчета электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO<sub>2</sub> в различных электронных состояниях (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>, <sup>2</sup>B<sub>2</sub>, <sup>2</sup>B<sub>1</sub>, <sup>2</sup>A<sub>2</sub>) и основного состояния молекул N<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>), O<sub>2</sub> (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub>)

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df)-расчет						
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов (q <sub>e</sub> )	Спиновые заселенности атомов (q <sub>s</sub> )	Энергетические и термодинамические характеристики			
				Полная энергия (E <sub>total</sub> , ат.ед.) и энергия нулевых колебаний (E <sub>0</sub> , кДж/моль)	Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	S <sup>o</sup> <sub>298</sub>	C <sup>o</sup> <sub>p,298</sub>
				Дж/(моль·К)			
NO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	r(N–O) = 1.190 (1.193) ∠ONO = 134.5 (134.1)	q <sub>e</sub> (N) = +0.63 q <sub>e</sub> (O) = –0.315 μ = 0.346 Дб (0.316)	q <sub>s</sub> (N) = 0.530 q <sub>s</sub> (O) = 0.235	E <sub>total</sub> = –205.155297 E <sub>0</sub> = 23.1 (22.05)	26.6 ** (34.2)	239.7 (240.17)	36.8 (36.7)
NO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>2</sub> )	r(N–O) = 1.254 ∠ONO = 101.85	q <sub>e</sub> (N) = +0.37 q <sub>e</sub> (O) = –0.185 μ = 0.439 Дб	q <sub>s</sub> (N) = –0.05 q <sub>s</sub> (O) = 0.525	E <sub>total</sub> = –205.103336 E <sub>0</sub> = 17.47	165.0 *** (130.7) *	244.0	40.16
NO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	r(N–O) = 1.195 ∠ONO = 179.90	q <sub>e</sub> (N) = +0.730 q <sub>e</sub> (O) = –0.365 μ = 0.001 Дб	q <sub>s</sub> (N) = 0.60 q <sub>s</sub> (O) = 0.20	E <sub>total</sub> = –205.095764 E <sub>0</sub> = 21.78	189.2 (188.6) *	192.12	39.4
NO <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>2</sub> )	r(N–O) = 1.2705 ∠ONO = 110.30	q <sub>e</sub> (N) = +0.27 q <sub>e</sub> (O) = –0.135 μ = 0.048 Дб	q <sub>s</sub> (N) = –0.28 q <sub>s</sub> (O) = 0.64	E <sub>total</sub> = –205.072342 E <sub>0</sub> = 12.6	241.5 (229.9) *	243.3	36.7
N <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> )	r(N–O) = 1.090 (1.097)	q <sub>e</sub> (N) = +0.00	q <sub>s</sub> (N) = 0.00	E <sub>total</sub> = –109.567372 E <sub>0</sub> = 14.63	0.0 (0.0)	191.35 (191.50)	29.10 (29.12)
O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> )	r(O–O) = 1.203 (1.207)	q <sub>e</sub> (O) = +0.00	q <sub>s</sub> (O) = 1.00	E <sub>total</sub> = –150.379488 E <sub>0</sub> = 9.84	0.0 (0.0)	204.90 (205.04)	29.28 (29.37)

\* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7, 14, 16]; используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний <sup>2</sup>B<sub>2</sub> (1 эВ), <sup>2</sup>B<sub>1</sub> (1.6 эВ), <sup>2</sup>A<sub>2</sub> (2.03 эВ) относительно основного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) [14, 16], можно оценить их “экспериментальную” энтальпию образования Δ<sub>f</sub>H<sup>o</sup><sub>298</sub>, например: ΔH<sup>o</sup><sub>298</sub> (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) = 34.2 + 96.5 = 130.7 кДж/моль; \*\* теплота образования основного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) рассчитана относительно уровня O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub>) + 1/2N<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>); \*\*\* теплоты образования возбужденных состояний NO<sub>2</sub> рассчитаны относительно основного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) с учетом энергии нулевых колебаний E<sub>0</sub>, например: ΔH(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) – ΔH(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) = E<sub>total</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) + E<sub>0</sub>(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) – E<sub>total</sub> (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) – E<sub>0</sub>(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) = ΔE<sub>total</sub> – ΔE<sub>0</sub> = 136.43 – 5.63 = 130.8 кДж/моль, тогда Δ<sub>f</sub>H<sup>o</sup><sub>298</sub> для возбужденного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) будет равна: Δ<sub>f</sub>H<sup>o</sup><sub>298</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) + 130.8 = 34.2 + 130.8 = 165.0 кДж/моль. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 627.544 ккал; 1 ккал = 4.184 кДж; 1 эВ = 96.5 кДж/моль.

тально определенному значению в предположении о C<sub>2v</sub>-симметрии NO<sub>2</sub> в возбужденном состоянии <sup>2</sup>A<sub>2</sub> [14]. Было найдено, что C<sub>s</sub>-структура лежит ниже по энергии на 8–16 кДж/моль, чем C<sub>2v</sub>-симметричная структура. Все это привело авторов [16] к выводу, что реальная равновесная структура NO<sub>2</sub> в третьем возбужденном состоянии может действительно иметь C<sub>s</sub>-симметрию и необходимо заново проанализировать результаты экспериментальных данных [14] с новой точки зрения.

Заметим, что все упомянутые выше исследования возбужденных состояний NO<sub>2</sub> (см. [16] и ссылки в ней) касались только геометрического

строения молекулы. Как указано выше и показано в табл. 1, возбужденные состояния для C<sub>2v</sub>-симметричной структуры NO<sub>2</sub> характеризуются различной локализацией неспаренного электрона на атомах, что может являться индексом реакционной способности NO<sub>2</sub> в реакциях окисления. В связи с этим большой интерес представляет расчет электронной структуры NO<sub>2</sub> в третьем возбужденном состоянии с C<sub>s</sub>-симметрией. Результаты такого расчета методом B3LYP/6-311++G(3df) в сравнении с C<sub>2v</sub>-симметричной структурой NO<sub>2</sub> представлены в табл. 2.

Во-первых, следует отметить, что наши расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP

Т а б л и ц а 2

Расчет электронной структуры NO<sub>2</sub> методом V3LYP/6-311++G(3df)

Молекулярная система NO <sub>2</sub>	Симметрия C <sub>2v</sub> , электронный терм <sup>2</sup> A <sub>2</sub>	Симметрия C <sub>s</sub> , электронный терм <sup>2</sup> A''
E <sub>total</sub>	-205.072342	-205.075049
r(N-O <sub>A</sub> )	1.2705	1.1562 (1.339)*
r(N-O <sub>B</sub> )	1.2705	1.5075 (1.339)
∠ONO	110.30	110.01 (108.4)
ω <sub>1</sub>	1331	1739
ω <sub>2</sub>	778	760
ω <sub>3</sub>	510i	379
q <sub>e</sub> (N)	+0.27	+0.30
q <sub>e</sub> (O <sub>A</sub> )	-0.135	-0.10
q <sub>e</sub> (O <sub>B</sub> )	-0.135	-0.20
μ	0.048	0.828
q <sub>s</sub> (N)	-0.28	-0.12
q <sub>s</sub> (O <sub>A</sub> )	+0.64	+0.14
q <sub>s</sub> (O <sub>B</sub> )	+0.64	+0.98
E <sub>0</sub> , кДж/моль	12.6	17.2
S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , Дж/(моль·К)	242.9	254.1
C <sub>p,298</sub> <sup>0</sup> , Дж/(моль·К)	36.7	42.7
T <sub>0</sub> , эВ	2.50	2.12 (2.03)
ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	241.5	239.0 (229.9)

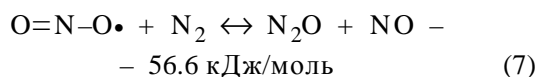
П р и м е ч а н и е. Полные энергии E<sub>total</sub> (ат.ед.), геометрические параметры (Å, град.), гармонические колебательные частоты ω (см<sup>-1</sup>), заряды атомов q<sub>e</sub>, дипольные моменты μ (Дб), атомные спиновые заселенности q<sub>s</sub>, энергии нулевых колебаний E<sub>0</sub>, термодинамические характеристики ΔH<sup>0</sup><sub>298</sub>, S<sup>0</sup><sub>298</sub>, C<sub>p,298</sub><sup>0</sup> для молекулы NO<sub>2</sub> в электронных возбужденных состояниях <sup>2</sup>A<sub>2</sub> (симметрия C<sub>2v</sub>) и <sup>2</sup>A'' (симметрия C<sub>s</sub>) приведены на основе расчета V3LYP/6-311++G(3df). Энергетическое положение T<sub>0</sub> (эВ) электронных термов <sup>2</sup>A<sub>2</sub> и <sup>2</sup>A'' рассчитано относительно основного состояния <sup>2</sup>A<sub>1</sub> с учетом энергии нулевых колебаний. \* В скобках приведены известные экспериментальные данные [13, 14]. Используя экспериментальные значения T<sub>0</sub> = 195.7 кДж/моль для NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A'') и ΔH<sup>0</sup><sub>298</sub> = 34.2 кДж/моль для основного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>), можно оценить "экспериментальную" энタルпию образования возбужденного состояния NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A''): ΔH<sup>0</sup><sub>298</sub> = 34.2 + 195.7 = 229.9 кДж/моль.

в рамках расширенного базиса 6-311++G(3df) хорошо воспроизводят прецизионные расчеты возбужденных состояний NO<sub>2</sub>, выполненные в работе [16]. Рассчитанные геометрические параметры практически совпадают. Так, рассчитанная нами равновесная структура C<sub>s</sub>-симметрии: r(N-O<sub>A</sub>) = 1.156 Å, r(N-O<sub>B</sub>) = 1.508 Å, ∠ONO = 110.01° (табл. 2) хорошо согласуется с результатами [16]: r(N-O<sub>A</sub>) = 1.183 Å, r(N-O<sub>B</sub>) = 1.513 Å, ∠ONO =

109.5°. Расчет колебательных частот C<sub>2v</sub>-симметричной структуры NO<sub>2</sub> в возбужденном состоянии <sup>2</sup>A<sub>2</sub> действительно подтверждает результаты работы [16] о наличии одной мнимой частоты (ω<sub>3</sub> = 510i см<sup>-1</sup>), тогда как структура C<sub>s</sub>-симметрии не имеет мнимых частот, то есть характеризуется как устойчивое стационарное состояние. Рассчитанное методом V3LYP/6-311++G(3df) энергетическое положение электронного терма <sup>2</sup>A'' составляет 2.12 эВ относительно основного состояния, что хорошо соответствует экспериментальному значению 2.03 эВ [13].

Особо следует обратить внимание на особенности электронной структуры NO<sub>2</sub> в возбужденном состоянии <sup>2</sup>A'' (см. табл. 2). Неспаренный электрон целиком локализован (q<sub>s</sub> = 0.98) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь: r(N-O<sub>B</sub>) = 1.508 Å. С нашей точки зрения, все это должно способствовать высокой реакционной способности возбужденного состояния диоксида азота •O-N=O(<sup>2</sup>A'') как переносчика атома кислорода в реакциях окисления.

Для детального исследования механизма реакции окисления



нами проведены расчеты V3LYP/6-311++G(3df) по установлению структуры переходного состояния реакции. Результаты расчета геометрической и электронной структуры реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции (7) представлены в табл. 4. Анализ колебательных частот рассчитанной структуры переходного состояния (рис. 1) действительно указывает на наличие од-

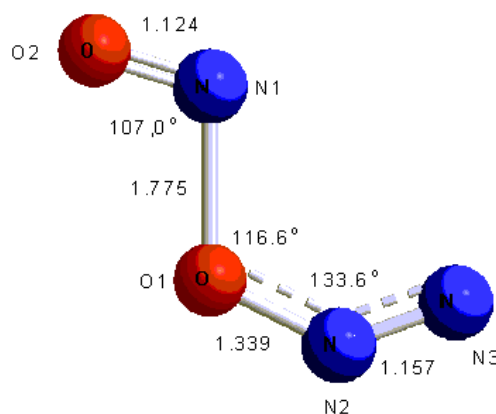


Рис. 1. Рассчитанная структура переходного состояния реакции NO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A'') + N<sub>2</sub> ↔ NO + N<sub>2</sub>O (длины связей указаны в ангстремах, углы — в градусах).

Т а б л и ц а 3

Результаты ВЗLYP/6-311++G(3df) расчета основного синглетного  $^1A'$  и триплетного  $^3A''$  состояний азотистой кислоты H-ONO для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи O-H, равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента NO<sub>2</sub>)

Молекулярная система (электронное состояние)	ВЗLYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые ( $q_e$ ) характеристики и дипольный момент ( $\mu$ )	Спиновые ( $q_s$ ) заселенности атомов	$E_{total}$ ат.ед.
HONO ( $^1A'$ )	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ (0.959)* $r(\text{N-O1}) = 1.426$ (1.442) $r(\text{N-O2}) = 1.163$ (1.169)*	$q_e(\text{H}) = +0.45$ $q_e(\text{O1}) = -0.56$ $q_e(\text{N}) = +0.33$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.04$ Дб	—	-205.78277
H---ONO** ( $^1A'$ )	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.250$ $r(\text{N-O2}) = 1.250$ $\angle\text{ONO} = 101.85$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.185$ $q_e(\text{N}) = +0.37$ $q_e(\text{O2}) = -0.185$ $\mu = 0.439$ Дб	$q_s(\text{H}) = -1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.526$ $q_s(\text{N}) = -0.052$ $q_s(\text{O2}) = 0.526$	-205.605574
HONO ( $^3A''$ )	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ $r(\text{N-O1}) = 1.419$ $r(\text{N-O2}) = 1.218$	$q_e(\text{H}) = +0.48$ $q_e(\text{O1}) = -0.60$ $q_e(\text{N}) = +0.34$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.46$ Дб	$q_s(\text{H}) = 0.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.23$ $q_s(\text{N}) = 1.00$ $q_s(\text{O2}) = 0.77$	-205.701272
H--ONO ( $^3A''$ )	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.508$ $r(\text{N-O2}) = 1.156$ $\angle\text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.20$ $q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O2}) = -0.10$ $\mu = 0.83$ Дб	$q_s(\text{H}) = 1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.98$ $q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O2}) = 0.14$	-205.577308

\* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7]; \*\* квантово-химическое "breaks symmetry" — решение для синглетного состояния  $^1A'$  с распаренными спинами (среднее значение  $\langle S^2 \rangle = 1$ ) на связи H-O; рассчитанная методом ВЗLYP/6-311++G(3df) энергия атома водорода H( $^2S$ ) составляет:  $E_{total} = -0.502257$  ат.ед.

ной мнимой частоты  $\omega_1 = 413i \text{ см}^{-1}$ . В термодинамическом расчете теплоты реакции ( $\Delta_r H^0_{298} = -56.6$  кДж/моль) для NO<sub>2</sub> ( $^2A''$ ), N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и NO нами были взяты экспериментальные значения [7, 13]. При использовании энергий, рассчитанных методом ВЗLYP/6-311++G(3df), тепловой эффект реакции (7) оценивается как  $\Delta_r H^0_{298} = -71.5$  кДж/моль.

Электронная структура переходного состояния в бимолекулярной реакции взаимодействия возбужденного состояния диоксида азота O=N-O• с N<sub>2</sub>, прежде всего, характеризуется локализацией неспаренного электрона на образующемся фрагменте O-N-N ( $q_s = 0.7e$ ). Это подтверждает наши

представления о возможности активации молекулярного азота через спин-активный атом кислорода в O=N-O• ( $^2A''$ ). Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95.2 кДж/моль. Тепловой эффект реакции — от -56.6 до -71.5 кДж/моль.

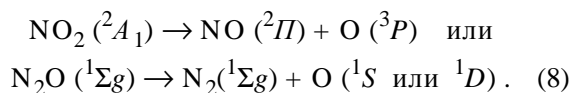
Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия с электронно-возбужденным состоянием NO<sub>2</sub> ( $^2A''$ ). Такой механизм окисления характеризуется наличием в молекуле O=N-O• спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено окисление молекулярного азота до оксидов азота с помощью окислителя в виде кислородных соединений азота, можно заключить, что возможный механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных состояний продуктов распада азотной кислоты. Для выяснения возможных электронных состояний оксидов азота в составе азотной и

азотистой кислот мы проведем детальное квантово-химическое исследование их электронной структуры методом ВЗLYP/6-311++G(3df).

При решении волнового уравнения Шредингера для электронов и ядер рассматриваемой молекулярной системы, как правило, ограничиваются адиабатическим приближением, когда электронные функции молекулярной системы параметрически зависят только от координат ядер. Это является обычным приближением для современных квантово-химических расчетов электронной структуры молекул, в которых не учитывается спин-орбитальное взаимодействие электронов, существенно

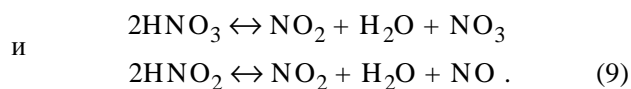
меньшее электростатического и обусловленное релятивистскими эффектами. Электронные функции молекулярной системы, параметрически зависящие только от координат ядер, называются адиабатическими электронными термами молекулярной системы. В системе координат ядер адиабатическая электронная энергия молекулярной системы может быть интерпретирована как потенциальная энергия ядер, которую обычно называют поверхностью потенциальной энергии. При движении ядер в адиабатическом приближении не индуцируются переходы между различными электронными состояниями в молекулярной системе. Поэтому в адиабатических реакциях поверхность потенциальной энергии соответствует одному и тому же электронному состоянию, которое соединяет электронные состояния (термы) исходных и конечных продуктов. Так, электронное состояние молекулы адиабатически коррелирует с электронными состояниями ее фрагментов при термической (спин-разрешенной) диссоциации, например:



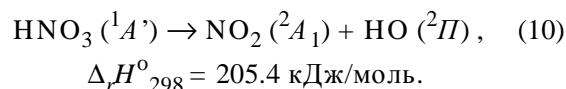
Отсюда следует, что кислород в молекуле диоксида азота  $\text{NO}_2$  находится в основном (триплетном) состоянии, а в молекуле закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  — в возбужденном (синглетном) состоянии. Действительно, экспериментальная энергия активации процесса разложения  $\text{N}_2\text{O}$  ( $E_a = 247$  кДж/моль [17]) существенно выше энергетического уровня для диссоциации на фрагменты  $\text{N}_2 (^1\Sigma_g)$  и  $\text{O} (^3P)$  в основных состояниях ( $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 (^1\Sigma_g) + \text{O} (^3P)$ ,  $\Delta_r H^\circ_{298} = 167$  кДж/моль). Тогда как энергия отрыва первого атома кислорода от  $\text{NO}_2$  составляет 296.2 кДж/моль и она лишь немного ниже теплового эффекта реакции ( $\text{NO}_2 (^2A_1) \rightarrow \text{NO} (^2\Pi) + \text{O} (^3P)$ ,  $\Delta_r H^\circ_{298} = 305.2$  кДж/моль). Такое понижение энергии диссоциации связывают с явлением “преддиссоциации” [18].

Таким образом, потенциально  $\text{N}_2\text{O}$  содержит синглетный кислород, который может являться мощным и разносторонним окислителем, что и подтверждается современными исследованиями его реакционной способности [17].

Рассмотрим с этих позиций возможные электронные состояния диоксида азота  $\text{NO}_2$  в составе азотной ( $\text{HO}-\text{NO}_2$ ) и азотистой ( $\text{H}-\text{ONO}$ ) кислот. Процесс разложения этих кислот можно записать в виде:

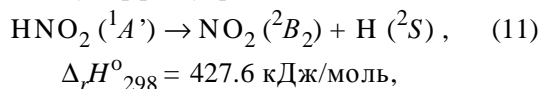


В составе азотной кислоты  $\text{HO}-\text{NO}_2$  (симметрия  $C_s$ , основное состояние  $^1A'$ ) формирование диоксида азота  $\text{NO}_2$  происходит через отрыв гидроксильной группы от атома азота. При гомолитическом разрыве связи  $\text{HO}-\text{NO}_2$  один неспаренный электрон будет локализован на атоме кислорода гидроксильной группы, а второй — на атоме азота  $\text{NO}_2$ , что соответствует основным электронным состояниям фрагментов  $\bullet\text{OH} (^2\Pi)$  и  $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$ . При этом энергия разрываемой связи  $\text{HO}-\text{NO}_2$  составляет  $\sim 230$  кДж/моль, что соответствует тепловому эффекту реакции:

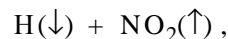


Другими словами, электронное состояние диоксида азота  $\text{NO}_2$  при разложении азотной кислоты можно характеризовать как основное  $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$ .

В составе азотистой кислоты  $\text{H}-\text{ONO}$  (симметрия  $C_s$ , основное электронное состояние  $^1A'$ ) формирование диоксида азота  $\text{NO}_2$  происходит через разрыв связи  $\text{H}-\text{O}$ . При гомолитическом разрыве связи  $\text{H}-\text{O}$  один неспаренный электрон будет локализован на атоме водорода, а второй — на атоме кислорода  $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$ , что должно соответствовать возбужденному состоянию диоксида азота. Энергия разрываемой связи  $\text{O}-\text{H}$  составляет  $\sim 430$  кДж/моль, что хорошо соответствует тепловому эффекту реакции:



при котором электронное состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию  $\text{NO}_2 (^2B_2)$  с экспериментальной теплотой образования  $\Delta_r H^\circ_{298} (^2B_2) = 130.7$  кДж/моль (см. табл. 1). Чтобы проверить это соответствие, мы провели ВЗЛР/6-311++G(3df) расчеты основного состояния  $^1A'$  азотистой кислоты  $\text{H}-\text{ONO}$  для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи  $\text{H}-\text{O}$ , равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента  $\text{NO}_2$ ). Как видно из табл. 3, квантово-химическое “breaks symmetry”-решение для синглетного состояния  $^1A'$  азотистой кислоты с распаренными спинами (среднее значение  $\langle S^2 \rangle = 1$ ) на связи  $\text{H}-\text{O}$ , равной 10 Å, полностью совпадает с состоянием молекулярной системы



в котором рассчитанное электронное ( $q_s(\text{N}) = -0.050$ ,  $q_s(\text{O}) = 0.525$ ) и геометрическое ( $r(\text{N}-\text{O}) = 1.250$ ,  $\angle\text{ONO} = 101.85^\circ$ ) состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию  $\text{NO}_2 (^2B_2)$ .

Т а б л и ц а 4

Данные квантово-химического *DFT* расчета электронной структуры молекул  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ),  $\text{N}_2$  ( ${}^1\Sigma_g$ ),  $\text{NO}$  ( ${}^2\Pi$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  ( ${}^1\Sigma_g$ ) и переходного состояния (ПС) реакции  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ) +  $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики * (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов ( $q_e$ )	Спиновые заселенности атомов ( $q_s$ )	Энергетические характеристики
$\text{NO}_2$ ( ${}^2A''$ )	$r(\text{N-O1}) = 1.5075$ $r(\text{N-O2}) = 1.1562$ $\angle\text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O1}) = -0.20$ $q_e(\text{O2}) = -0.10$	$q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O1}) = 0.98$ $q_s(\text{O2}) = 0.14$	$E_{\text{total}} = -205.075049$ ат.ед., $E_o = 17.2$ кДж/моль
+ $\text{N}_2$ ( ${}^1\Sigma_g$ )	$r(\text{N-N}) = 1.090$ (1.097)	$q_e(\text{N}) = +0.00$	$q_s(\text{N}) = 0.00$	$E_{\text{total}} = -109.567372$ ат.ед., $E_o = 14.63$ кДж/моль
↓ Переходный комплекс $\text{ON--O--NN}$ ( ${}^2A'$ ) (рис. 1)	$r(\text{N1-O1}) = 1.776$ $r(\text{N1-O1}) = 1.124$ $r(\text{O1-N2}) = 1.339$ $r(\text{N2-N3}) = 1.157$	$q_e(\text{O1}) = -0.30$ $q_e(\text{N1}) = +0.31$ $q_e(\text{O2}) = -0.03$ $q_e(\text{N2}) = +0.27$ $q_e(\text{N3}) = -0.25$	$q_s(\text{O1}) = -0.06$ $q_s(\text{N1}) = 0.20$ $q_s(\text{O2}) = 0.10$ $q_s(\text{N2}) = 0.19$ $q_s(\text{N3}) = 0.57$	$E_{\text{total}} = -314.606180$ ат.ед., $E_a$ реакции $\text{NO}_2$ ( ${}^2A''$ ) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет 95.2 кДж/моль
↓ $\text{NO}$ ( ${}^2\Pi$ )	$r(\text{N-O}) = 1.145$ (1.151)	$q_e(\text{N}) = +0.09$ $q_e(\text{O}) = -0.09$	$q_s(\text{N}) = 0.72$ $q_s(\text{O}) = 0.28$	$E_{\text{total}} = -129.939903$ ат.ед., $E_o = 11,8$ кДж/моль
+ $\text{N}_2\text{O}$ ( ${}^1\Sigma_g$ )	$r(\text{N1-N2}) = 1.121$ (1.128) $r(\text{N2-O}) = 1.183$ (1.184)	$q_e(\text{N1}) = -0.25$ $q_e(\text{N2}) = +0.71$ $q_e(\text{O}) = -0.46$	$q_s(\text{N1}) = 0.0$ $q_s(\text{N2}) = 0.0$ $q_s(\text{O}) = 0.0$	$E_{\text{total}} = -184.733347$ ат.ед., $E_o = 29.4$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^o$ реакции $\text{NO}_2$ ( ${}^2A''$ ) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет -71.5 кДж/моль

\* В скобках приведены экспериментальные значения равновесной геометрии.

Полная энергия ( $E_{\text{total}}$ ) молекулярной системы  $\text{H}(\downarrow) + \text{NO}_2(\uparrow)$  равна сумме энергий  $\text{H}$  ( ${}^2S$ ) +  $\text{NO}_2$  ( ${}^2B_2$ ). Таким образом, полностью подтверждается вышеупомянутое предположение, что основное электронное состояние  $\text{HNO}_2$  ( ${}^1A'$ ) при гомолитическом разрыве связи  $\text{H-O}$  адиабатически коррелирует с продуктами распада  $\text{NO}_2$  ( ${}^2B_2$ ) +  $\text{H}$  ( ${}^2S$ ), в которых диоксид азота находится в возбужденном электронном состоянии  $\text{NO}_2$  ( ${}^2B_2$ ) (рис. 2).

Аналогично, рассматривая формирование диоксида азота  $\text{NO}_2$  при разрыве связи  $\text{H-O}$  триплетного состояния азотистой кислоты  $\text{H-ONO}$  ( ${}^3A''$ ), мы приходим к выводу (табл. 3), что при гомолитическом разрыве связи  $\text{H-O}$  электронное состояние  $\text{HNO}_2$  ( ${}^3A''$ ) адиабатически коррелирует с продуктами распада  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ) +  $\text{H}$  ( ${}^2S$ ), в которых диоксид азота находится в возбужденном состоянии  $\bullet\text{O-N=O}$ . Неспаренный электрон в этом состоянии  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ) целиком локализован

( $q_s=0.98$ ) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь:  $r(\text{N-O1}) = 1.508$  Å (табл. 2 и 4).

Иными словами, мы приходим к выводу, что при разложении азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  возможно образование возбужденного состояния диоксида азота  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ), которое способно активировать тройную связь  $\text{N}\equiv\text{N}$  и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Однако в работе [4] в качестве кислородных соединений азота использовались пары азотной кислоты. Следует заметить, что растворение диоксида азота в воде всегда сопровождается образованием азотной и азотистой кислот [3]:



и реализуется реакция их взаимного превращения:



Следовательно, в работе [4] мы находим прак-



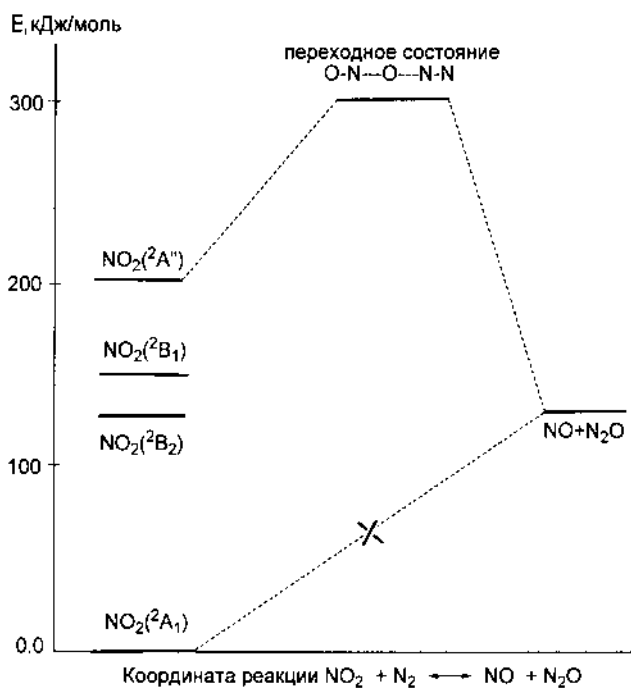
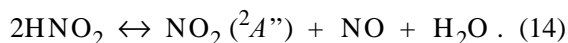


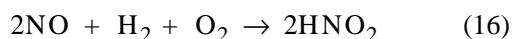
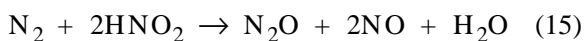
Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний  $\text{NO}_2$  относительно основного состояния  ${}^2A_1$  и энергетический профиль реакции окисления  $\text{N}_2$  с участием возбужденного состояния  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ).

тическое подтверждение наших представлений о термодинамической возможности окисления молекулярного азота его кислородными соединениями, полученными через разложение паров азотистой кислоты:



Рассчитанные термодинамические характеристики  $\Delta_r H^\circ_{298} = +237.2$  кДж и  $\Delta_r S^\circ_{298} = +155.2$  Дж/К этой реакции позволяют оценить температуру, которая соответствует химическому равновесию:  $T_e = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 1528$  К. Очевидно, что она близка к температуре 1173 К проведения эксперимента [4].

Заметим, что согласно [4] в процесс окисления молекулярного азота включался энергетический поток сжигания водорода в кислородной смеси ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ). Поэтому можно предположить автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании  $\text{N}_2$ :



$$(\Delta_r G^\circ_{298} = -124.5 \text{ кДж/моль}),$$

в котором азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  является катализатором окислительного процесса и потенциальным носителем электронно-возбужденного состояния диоксида азота  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ) по реакции (14). Такое возбужденное состояние  $\text{O}=\text{N}-\text{O}\cdot$  характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь  $\text{N}\equiv\text{N}$  и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Важно отметить, что термодинамические характеристики  $\Delta_r H^\circ_{298} = -340.4$  кДж и  $\Delta_r S^\circ_{298} = -258.5$  Дж/К для реакции синтеза азотистой кислоты (16) указывают, что  $T_e = 1317$  К очень близка к  $T_e = 1528$  К реакции разложения азотистой кислоты (14). Это позволяет прогнозировать реальную возможность протекания процесса (17) при каталитическом участии азотистой кислоты.

**РЕЗЮМЕ.** Неэмпіричним квантово-хімічним методом функціонала щільності DFT/B3LYP з використанням розширеного базису 6-311++G(3df) показано, що реакція окиснення молекулярного азоту нітроген діоксидом, яка є термодинамічно забороненою в основному стані ( ${}^2A_1$ ), може проходити за бімолекулярним механізмом взаємодії через електронно-збуджений стан  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A''$ ). На основі порівняння розрахункових та експериментальних даних запропоновано автокаталітичний механізм участі окислів азоту у зв'язуванні  $\text{N}_2$ , в якому азотиста кислота  $\text{HNO}_2$  є катализатором окисного процесу. Продукти розпаду  $\text{HNO}_2$  є потенційним джерелом електронно-збудженого стану нітроген діоксиду  $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}$  ( ${}^2A''$ ), який характеризується наявністю спин-активного атома оксигену, здатного активувати потрійний зв'язок  $\text{N}\equiv\text{N}$  та здійснити реакцію окиснення молекулярного азоту.

**SUMMARY.** By nonempirical quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of the expanded basis 6-311++G(3df) it is shown, that thermodynamic forbidden oxidation reaction of molecular nitrogen by nitrogen dioxide in the ground state ( ${}^2A_1$ ) can pass via bimolecular mechanism of interaction with the ( ${}^2A''$ ) excited state of  $\text{NO}_2$ . Based on a comparison of the calculated and experimental data it is offered the autocatalytic mechanism of participation of nitrogen oxides in dinitrogen fixation reaction when nitrous acid  $\text{HNO}_2$  is the catalyst of oxidizing process. Products of separation  $\text{HNO}_2$  serve as the potential contributor of the excited state of nitrogen dioxide  $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}$  ( ${}^2A''$ ) which is characterized by presence of the spin-active oxygen atom, capable to activate triple  $\text{N}\equiv\text{N}$  bond and to carry out the oxidation reaction of molecular nitrogen.

1. Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou // Catal. Lett. -2003. -85, № 3-4. -P. 135—138.
2. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. -Киев: Виш. шк., 1985.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1965.

4. Пат. РФ 2156730 С1 МПК C01 В21/30. -Заявл. 27.01.2000.
5. Справочник азотчика. -М.: Химия, 1987.
6. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Производство азотной кислоты. -М.: ГОСТИХИМЛИТ, 1962.
7. Jasco M.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 3. -1994 (updated data in NIST Chemistry Webbook - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
8. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. -2005. -**46**, № 2. -С. 221—227.
9. Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K. et al. // J. Chem. Phys. -1994. -**101**, № 6. -Р. 4809—4818.
10. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -Р. 3098—3100.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Ibid. -1988. -**B37**. -Р. 785—789.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Rev. G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
13. Weaver A., Metz B., Bradforth S.E., Neumark D.M. // J. Chem. Phys. -1989. -**90**. -Р. 2070.
14. Aoki K., Hoshina K., Shibuya K. // Ibid. -1996. -**105**. -Р. 2228—2235.
15. Gillispie G.D., Kahn A.U., Walh A.C. et al. // Ibid. -1975. -**63**. -Р. 3425.
16. Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer III H.F. // Ibid. -1997. -**107**. -Р. 2525—2528.
17. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 107—121.
18. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Изд-во. Московского ун-та, 1961.

Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

Поступила 22.02.2006

УДК 541.183:543.42

**В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац**

## **НОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ ЛЕНГМЮРОВСКОЙ АДСОРБЦИИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРЭХЕМА**

Предложен новый аналитический метод описания изотерм ленгмюровской адсорбции на неоднородной поверхности при наличии или отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на однородной поверхности при отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул. Возможность применения предложенного метода проиллюстрирована на примерах описания экспериментальных изотерм адсорбции метана и пропана на активированном угле в широком интервале величин заполнения адсорбционной поверхности.

Несмотря на большие успехи в анализе экспериментальных данных по изотермам адсорбции на неоднородной поверхности, задача получения теоретически обоснованного и практически удобного уравнения изотермы в общем случае связана с большими трудностями [1, 2].

Получение уравнения изотермы адсорбции на энергетически неоднородной поверхности методами интегральных уравнений [3—5] в рамках как ленгмюровской, так и экспоненциальной модели приводит в общем случае к неаналитическому результату, практическое применение которого очень сложно. Хорошей альтернативой получения уравнения изотермы адсорбции на адсорбентах с неоднородной поверхностью является использование функций распределения [6], осмотической теории адсорбции [7] и теории случайных процессов [8]. Если при этом в качестве базовой используется модель Ленгмюра, то уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

записывается в виде

$$a = a_m \frac{b(p)p}{1 + b(p)p}, \quad (1)$$

где  $a$  — величина адсорбции;  $a_m$  — емкость монослоя;  $b(p)$  — локальная константа при равновесном давлении  $p$ .

Для практического применения уравнения (1) необходимо иметь концентрационную зависимость локальной константы равновесия  $b(p)$ , которую можно определить на основании функций распределения адсорбционной системы.

Попытки использования функций распределения для получения уравнений изотермы адсорбции первого типа по классификации IUPAC ранее уже предпринимались. Так, В.В. Серпинский [7] в предположении, что осмотический коэффициент адсорбционного раствора — величина постоянная, но не равная единице, получил следующее уравнение изотермы адсорбции:

© В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац, 2007