

Схема автоматизації та контролю за термодинамічним процесом виконувалась під існуюче програмне забезпечення BeerDuino. Для втілення вибраної схеми автоматизації потрібно: набір три в одному 3.2 «TFT LCD сенсорний екран + TFT 3.2» шильд + Мега 2560 R3 з USB-кабелем. Пасивний зумер High Quality Passive Buzzer Module і годинник реального часу DS3231 AT24C32 IC Precision RTC Real Time Clock. Блок живлення для ARDUINO 12VDC 2A. Блок живлення WI-FI модуля, перетворювачі DC-DC для електроживлення ARDUINO і WI-FI модуля, WI-FI модуль на ESP8266, твердотільні реле для комутації ТЕНа, датчиків температури DS18B20 та безпосередньо сама плата мікроконтролера ARDUINO.

Розглянуто спосіб керування енергоефективністю енерготехнологічного процесу, які ідентифікуються, як термодинамічна система. Для досягнення поставленої мети запропоновано використовувати сучасний підхід з використанням ПЕОМ, мікроконтролера ARDUINO, цифрових датчиків, твердотільних реле, що дають змогу здійснювати контроль процесних параметрів, та керування термодинамічним процесом для досягнення оптимальних параметрів його стану з плином часу із зворотним зв'язком.

І.С. Ромоданов, канд. техн. наук (*ХДУХТ, Харків*)

О.Т. Ніколов, канд. фіз.-мат. наук (*ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків*)

СПІНОВА ДЕЛОКАЛІЗАЦІЯ ДЕЯКИХ СПОЛУК З МІСТКАМИ О...Н-О

На сьогодні відомо всього декілька робіт, в яких показано, що для вільних радикалів (ВР) з містками $\dot{O}...N-\ddot{O}$ має місце надтонке розчеплення (НТР) спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), обумовлене делокалізацією спінової щільності (СЩ) на водень від карбонільного $\dot{O}$ та гідроксильного $\ddot{O}$ атомів кисню.

$$O_{\dot{O}...N-\ddot{O}}^H = Q_{\dot{O}...N}^H \rho_{\dot{O}} + Q_{\ddot{O}-N}^H \rho_{\ddot{O}}, \quad \delta_e(Q_{\dot{O}...N}^H = 3e, Q_{\ddot{O}-N}^H = 8e) \quad (1)$$

Таблиця

№ з/п	Радикал	$a_{\dot{O}...H-\ddot{O},e}^H$ *	$\rho_{\dot{O}}$	$\rho_{\ddot{O}}$	a^H, e	a^D, e
1	5 (ОН)НХ**	0,40	0,115	0,012	0,441	0,068
2	2,5(ОН)НХ	0,35	0,109	0,014	0,429	0,057
3	3,5(ОН)НХ	0,47	0,133	0,013	0,503	0,072
4	1,5(ОН)НХ	0,53	0,076	0,037	0,524	0,080
5	1(ОН)АХ***	0,38	0,102	0,018	0,370	0,057
6	1,2(ОН)АХ	0,81	0,257	0,006	0,771	0,118
7	1,4(ОН)АХ	0,48	0,102	0,013	0,410	0,063
8	1,5(ОН)АХ	0,30	0,140	0,009	0,384	0,059
9	1,8(ОН)АХ	0,20	0,083	0,006	0,337	0,052
10	1,2,3(ОН)АХ	0,56	0,102	0,020	0,466	0,086
11	1,2,3,4(ОН)АХ	0,53	0,092	0,022	0,0550	0,084
12	1,4,5,8(ОН)АХ	0,38	0,083	0,011	0,237	0,036
13	1,2,3,5,6,7(ОН)АХ	0,40	0,082	0,015	0,366	0,056

* Експеримент.

**НХ – нафтохінон.

***АХ – антрахінон.

****Розраховано згідно з І та $a^H/a^D=6,514$.

Усі наведені в табл. радикали одержували окисленням або відновленням відповідних хінонів. Для віднесення набутих НТР a^H застосовували метод ізотопного заміщення протонів на дейтерони. Для всіх радикалів табл. були виконані розрахунки розподілу СЩ методом МОЛКАО в наближенні Хюкеля з урахуванням двухцентрової моделі водневого зв'язку (ВЗ). Пюльман було показано, що для всіх радикалів можлива делокалізація СЩ на вакантну 2р-атомну орбіталь (АО) водню в містках $\dot{O}...H-\ddot{O}$, тобто виконується адитивне співвідношення, за аналогією відомого рівняння Мак-Коннелі.

Обмірковані НТР зобов'язані делокалізації СЩ на водень через ВЗ. Це витікає з помітного зниження СЩ на карбонільному атомі кисню $\rho_{\dot{O}}$ і невеликого збільшення СЩ гідроксильного $\rho_{\ddot{O}}$ в сполуках з ВЗ. Це витікає з помітного зниження СЩ $\rho_{\dot{O}}$ і невеликого збільшення $\ddot{\rho}$ в сполуках з ВР порівняно в сполуках без них. Це витікає також із зниженням $\rho_{\dot{O}}$ у радикалів з двома ВЗ у одного атома кисню порівняно з радикалами з одним таким ВЗ, наприклад 1,8- та 1,5-антрахінонів. Фрагмент $O...H$ відрізняється від фрагменту $O-H$ тим, що замість гібридної Sp^2 -орбіти зв'язку $O...H$ є така ж гібридна

Sp^2 -орбіталь однієї з неподілених пар електронів кисню $C=O$, яка захоплює частину неповністю використаної в зв'язку $O \dots H$ $1s$ -орбіталі водню в містку $O \dots H-O$. Як можна бачити табл. СЩ $\rho_{\dot{O}}$ помітно вища ніж $\ddot{O}$. Тобто основний вклад в величину $a_{O \dots H-O}^H$ вносить перший доданок в (1), а саме делокалізація СЩ через ВЗ.

Це підтверджується наявністю двох ізотопних ефектів, від заміни протона на дейтерон. Один з них – збільшення порівняно з очікуваним (6,514) значенням a^H/a^D узгоджується з збільшенням відстані $O \dots O$. Тобто послаблення зв'язку $O \dots O$ з зменшенням СЩ на ядрі кисню від змінні H на D [1.2]. Інший – зміна НТР на кільцевих протонах добре узгоджується з змінам СЩ в рахунках МО, внесених врахуванням ВЗ [3.4].

Як можна бачити, отримані величини a^H , враховуючи якісний характер двох центральної моделі Пюльман, узгоджуються з експериментом.

Величину та знак $Q_{O \dots H}^H$ можна оцінити через хімічний зсувг протона в містку $O \dots H-O$ за формулою:

$$\delta = \frac{Q_{O \dots H}^H \cdot \rho \gamma_e g \beta S(S+1)}{3KT \gamma_H}, \quad (2)$$

де ρ – СЩ на протоні атома кисню $\rho \approx 0,2$; γ_e , γ_H – гіромагнітні відношення; $g = 2,001$; β – магнетон Бора; S – спин неспареного електрона. Якщо прийняти $\Delta\delta = -8 \cdot 10^{-9}$ для молекули $5(OH)AX$, то $Q_{O \dots H}^H \approx -2,5e$.