РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ КАК СПОСОБ РАЗВИТИЯ ВУЗОВСКОЙ НАУКИ

Виноградова М.Г., Артемьев А.А.

Клинский институт экономики и права

Клин, Россия

Тверской институт экологии и права

Тверь, Россия

Организация научных исследований в вузах предполагает проведение фундаментальных исследований изучающих законы развития природы и общества, что повышает качество образования, т.к. наука – это база на которой основывается учебный процесс. Для успешного проведения таких исследований необходимо наличие научных школ, создание условий для эффективного использования научно-педагогического потенциала, а также вовлечение в исследование студентов и аспирантов.

В настоящее время кафедрой физической химии Тверского государственного университета и кафедрами естественнонаучных дисциплин Клинского института экономики и права и Тверского института экологии и права ведутся работы по проекту РФФИ 07-03-96403-рЦентр-*а* «Термохимическая кинетика радикальных реакций: математическое моделирование».

В течение многих лет, заявленный в проекте, коллектив ведет расчетно-теоретическое исследование по проблеме “Связь свойств веществ со строением молекул: математическое (компьютерное) моделирование” (номер гос. регистрации в ТвГУ 01.84.0085361), которая входит в Перечень приоритетных направлений химической науки. В центре внимания целенаправленный поиск новых структур, алгоритмы решения ряда теоретико-графовых и комбинаторных задач, возникающих в ходе сбора и обработки информации о структуре и свойствах веществ, создание экспертных информационных систем и баз данных, разработка количественных методов расчета и прогнозирования [1-3].

Нами разработаны методы перечисления изомеров замещения молекулярных полиэдров, методы теории графов для исследования корреляций “структура – свойство” органических молекул, методы квантовой химии и статистической термодинамики. Созданы оригинальные методики расчета на ЭВМ термохимических свойств органических веществ с точностью, сопоставимой с погрешностями эксперимента. Все эти разработки находят применение и в данном проекте.

Проект связан с разработкой расчетных методов исследования элементарных газофазных реакций радикального распада и замещения соединений вида:

$ЭH_{4-l}X_l$, $ЭH_{3-l}X_l$-$ЭH_{3-l'}X_{l'}$,… $ЭH_{4-l-m}X_lY_m$, ... ; $ЭH_{3-l}X_l$, ... ; $ЭH_{2-l}X_l$, ...

(Э = C, Si, Ge, ... ; X,Y,... = D, T, F, Cl, Br, I, CH_3, NO_2, ...).

Нами проанализированы состояния числовых данных по термохимическим и характеристикам радикальных реакций распада и замещения, выполнены численные расчеты энтальпий образования молекул и свободных радикалов, средних энергий связей и энергий разрыва связей, тепловых эффектов, энергий активаций и их численные расчеты в рядах выбранных соединений.

Так, например, для реакций радикального распада и замещения вида:

$ЭH_{4-l}X_l \Rightarrow ЭH_{3-l}X_l + H$, $ЭH_{4-l}X_l \Rightarrow ЭH_{4-l}X_{l-1} + X$

$R + ЭH_{4-l}X_l \Rightarrow RH + ЭH_{3-l}X_l$, $M + ЭH_{4-l}X_l \Rightarrow MX + ЭH_{4-l}X_{l-1}$

(Э = C, Si, ... ; X = F, Cl, ... ; R = D, Cl, CH_3, ... ; M = Na, ...).

Тепловые эффекты данных реакций есть не что иное, как энергии разрыва связей в исходной молекуле. Значит,

$q_D^{(1)\,l} = a_D^{(1)} + b_D^{(1)}l + c_D^{(1)}l^2$ (l = 0, 1, 2, 3), $q_D^{(2)\,l} = a_D^{(2)} + b_D^{(2)}l + c_D^{(2)}l^2$ (l = 1, 2, 3, 4).

$q_S^{(1)l} = a_S^{(1)} + b_S^{(1)}l + c_S^{(1)}l^2$ (l = 0, 1, 2, 3), $q_S^{(2)l} = a_S^{(2)} + b_S^{(2)}l + c_S^{(1)}l^2$ (l = 1, 2, 3, 4),

где $a_S^{(1)}$, $b_S^{(1)}$, $c_S^{(1)}$, ... – некоторые параметры.

В таком же виде можно представить и энергии активаций

$e_D^{(1)\,l} = a_D^{\otimes(1)} + b_D^{\otimes(1)}l + c_D^{\otimes(1)}l^2$ (l = 0, 1, 2, 3), $e_D^{(2)\,l} = a_D^{\otimes(2)} + b_D^{\otimes(2)}l + c_D^{\otimes(2)}l^2$ (l =1,2,3,4);

$e_S^{(1)\,l} = a_S^{\otimes(1)} + b_S^{\otimes(1)}l + c_S^{\otimes(1)}l^2$ (l =0,1,2,3), $e_S^{(2)\,l} = a_S^{\otimes(2)} + b_S^{\otimes(2)}l + c_S^{\otimes(2)}l^2$ (l = 1, 2, 3, 4),

где $a_S^{\otimes(1)}$, $b_S^{\otimes(1)}$, $c_S^{\otimes(1)}$, ...$a_D^{\otimes(1)}$, $b_D^{\otimes(1)}$, $c_D^{\otimes(1)}$, ... - некоторые параметры.

В табл. 1. приведены экспериментальные [4] и предсказанные энергии активаций ряда реакций радикального распада и замещения Х-замещённых метана. Звездочкой здесь помечены значения, вычисленные нами с использованием квадратичной (частично, линейной) зависимости.

Таблица 1. Энергии активации реакций радикального распада и замещения (в кДж/моль)

Уравнение реакции	ε_l	Уравнение реакц	ε_l
$CH_3I = CH_3 + I$	226	$CF_3NO_2 = CF_3 + NO_2$	268*
$C_2H_5I= C_2H_5+I$	218	$CF_2(NO_2)_2 = CF_2NO_2+NO_2$	198
$(CH_3)_2CHI=(CH_3)_2CH+I$	193	$CF(NO_2)_3= CF(NO_2)_2+NO_2$	175
$(CH_3)_3CI=(CH_3)_3C+I$	189	$C(NO_2)_4= C(NO_2)_3 + NO_2$	160
$CH_3NO_2 = CH_3 + NO_2$	228	$CCl_3\ NO_2 = CCl_3 + NO_2$	154
$C_2H_5NO_2 = C_2H_5+NO_2$	218*	$CCl_2(NO_2)_2 = CCl_2\ NO_2+NO_2$	143
$(CH_3)_2CHNO_2=(CH_3)_2CH+NO_2$	225*	$CCl(NO_2)_3= CCl(NO_2)_2+NO_2$	152
$(CH_3)_3CNO_2=(CH_3)_3C+NO_2$	249*	$C(NO_2)_4= C(NO_2)_3 + NO_2$	160
$CH_2(NO_2)_2 = CH_2NO_2+ NO_2$	200*	$H+CH_3Cl = HCl +CH_3$	30,1
$CH_3CH(NO_2)_2=CH_3CHNO_2+NO_2$	197	$H+CH_2Cl_2=HCl+CH_2Cl$	24,3
$(CH_3)_2C(NO_2)_2=(CH_3)_2NO_2+NO_2$	211	$H+CHCl_3= HCl +CHCl_2$	18,0
$CH_3C(NO_2)_3=CH_3C(NO_2)_2+NO_2$	181	$H +CCl_4= HCl +CCl_3$	13,8

На основе анализа экспериментального и расчетного материала выявлены определенные закономерности в рядах однотипных реакций, построены графические зависимости вида «Свойство – степень замещения».

Несомненно, проведение фундаментальных исследований на базе конкретных учебных заведений способствует развитию вузовской науки, приобщению аспирантов и студентов к научным изысканиям, к расширению теоретических познаний и приобретению практических навыков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-96403-рЦентр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г.. Расчетные методы в атом-атомном представлении: Монография. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Энергия химических связей: основные закономерности и методы расчета: Обзор //Вестн. ТвГУ. Сер. Химия.2006.№ 3. С.5-39.
3. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Методология расчёта энергий химических связей.//Современные проблемы развития фундаментальной науки: по результатам регионального конкурса РФФИ 2006 года. – Тверь: Лилия Принт, 2006 . С.9-14.
4. Веденеев В.И., Кибкало А.А. Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972. 164 с.