ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА

[1]Папулов Ю.Г., [2]Виноградова М.Г., [1]Соколов С.А.

[1]*Тверской государственный университет*

[2]*Тверской институт экологии и права*

Тверь, Россия

Обсуждаются реакции радикального распада вида

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

(Э = C, Si, Ge, Sn, ... ; X = D, T, F, Cl, ...) в атом-атомном представлении [1]. При учете попарных взаимодействий атомов *тепловые эффекты реакций* (q_l) и *энергии активаций* (ε_l) появляются как квадратичные функции степени замещения l

$$q_D^{\ l} = a_D + b_D\, l + c_D\, l^2 \qquad (1)$$

$$e_D^{\ l} = a_D^{\otimes} + b_D^{\otimes}\, l + c_D^{\otimes}\, l^2 \qquad (2)$$

где a_D , b_D ,... – некоторые параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия атомов. Если выполняется условие: взаимо-действие разнородных частиц равно полусумме взаимодействий однородных частиц (допущение о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий), то $c_D = 0$ и $c_D^{\otimes} = 0$, и величины $q_D^{\ l}$ и $e_D^{\ l}$ становятся линейными функциями l. При учете тройных взаимодействий в (1) и (2) появляются члены с кубическими степенями (l^3).

Соотношения (1) и (2) в линейной форме, как показывают численные расчеты, выполняются в ряде случаев, но не вседа [2]. Ср.:

		$q_D^{\ l}$, кДж/моль	$e_D^{\ l}$, кДж/моль
1	$CH_3Br \Rightarrow CH_3 + Br$	292±4	280
	$CH_2Br_2 \Rightarrow CH_2Br + Br$	262±21	261,5
	$CHBr_3 \Rightarrow CHBr_2 + Br$	237±21	232
	$CBr_4 \Rightarrow CBr_3 + Br$	208±21	205
2	$CH_2ClBr \Rightarrow CH_2Cl + Br$	283±16	255
	$CHCl_2Br \Rightarrow CHCl_2 + Br$	267±21	224
	$CCl_3Br \Rightarrow CCl_3 + Br$	233±8	205

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. - 232 с.

2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Феноменологические методы исследо-вания взаимосвязи «структура - свойство» в атом-атомном представле-нии: Обзор //Вестн. Твер. гос. ун-та. 2005. Сер. Химия. Вып. 2. С. 5-40.