

Фундаментальные исследования

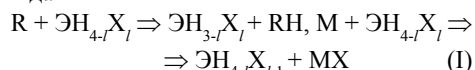
Химические науки

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

¹Виноградова М.Г., ²Папулова Д.Р.¹Тверской институт экологии и права²Тверской государственный университет

Тверь, Россия

Обсуждаются реакции радикального замещения вида



(Э = C, Si, Ge, ...; X = D, T, F, Cl, ...; R = D, Cl, CH₃, ...; M = Na, ...) в атом-атомном представлении [1]. При учете попарных взаимодействий атомов тепловые эффекты реакций (q_l), энергии активаций (ε_l), а также (при близости предэкспоненциальных множителей Z) и логарифмы констант скоростей реакций ($\lg k_l$) появляются как квадратичные функции степени замещения l

$$F_l = a_s + b_s l + c_s l^2. \quad (1)$$

Здесь a_s , b_s , c_s , ... – параметры, свои для каждого из $F = q_l$, ε_l , $\lg k_l$ в определенной серии

однотипных реакций. Если выполняется условие: взаимодействие разнородных частиц равно полусумме взаимодействий однородных частиц (допущение о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий), то $c_s = 0$, и характеристики F_l (1) становятся линейными функциями l , что подтверждается в ряде случаев (таблица 1) [2].

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 исследования взаимосвязи «структура – свойство» в атом-атомном представлении: Обзор //Вестн. Твер. гос. ун-та. 2005. Сер. Химия. Вып. 2. С. 5-40.

Таблица 1. Тепловые эффекты, энергии активации и логарифмы констант скоростей реакций¹ $\text{Na} + (\text{CH}_3)_l\text{Cl}_{m-l}\text{H}_{3-l-m}\text{C}-\text{Cl} \Rightarrow \text{NaCl} + (\text{CH}_3)_l\text{Cl}_{m-l}\text{H}_{3-l-m}\text{C}$ ($T = 548 \text{ K}$)

Реакция	q_l , кДж/моль		ε_l , кДж/моль		$\lg k_l$ (k , $\text{с}^{-1}\text{см}^3/\text{моль}$)	
	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} \Rightarrow$	60,7	(60,7)	41,8	(41,8)	10,7	(10,7)
$\text{Na} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \Rightarrow$	81,6	(81,6)	31,0	(31,0)	11,75	(11,75)
$\text{Na} + \text{CHCl}_3 \Rightarrow$	102,5	102,5	20,9	20,2	12,7	12,8
$\text{Na} + \text{CCl}_4 \Rightarrow$	123,8	123,4	14,4	9,4	13,3	13,8
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \Rightarrow$	71,1	(71,1)	39,3	(39,3)	10,85	(10,85)
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCl} \Rightarrow$		81,5	36,0	36,8	11,18	11,0
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \Rightarrow$	94,1	91,4	32,6	34,3	11,52	11,15
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CHCl}_2 \Rightarrow$		92,0		28,5	11,89	11,90
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \Rightarrow$		112,9		17,7		12,95
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2 \Rightarrow$		102,4		26,0	12,45	12,05

¹В скобки заключены значения, использованные для определения параметров.

НОВАЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ СИСТЕМА InSb-CdS

Кировская И.А., Филатова Т.Н.

Омский государственный технический университет
Омск, Россия

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению совершенно новой, ранее не полученной полупроводниковой системы InSb-CdS. Особенностью входящих в нее бинарных соединений является абсолютная противоположность свойств, обусловленная, прежде всего, характе-

ром их связей: InSb имеет самую слабую ковалентную связь, CdS – одну из самых сильных ковалентно-ионных. Это позволяет ожидать оригинальность в поведении твердых растворов на их основе.

Твердые растворы в порошкообразном и пленочном состояниях получали соответственно методами изотермической диффузии бинарных компонентов (InSb, CdS) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах ($T = 1273 \text{ K}$) [1] и дискретным термическим напылением с последующим отжигом на различные подложки (электродные площадки пьезокварцевых резонаторов,