

Обобщённое соотношение Поляни-Семёнова в приложении к мономолекулярным реакциям распада олефинов и виниловых эфиров

© Куница Александр Александрович⁺ и Шестаков Александр Фёдорович^{*}

Институт проблем химической физики Российской академии наук. пр-т Академика Семёнова, д. 1.
г. Черноголовка. Московская обл., 142432. Россия.

Тел.: (496) 522-17-63. E-mail: aakunitsa@gmail.com ; a.s@icp.ac.ru

^{*}Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: мономолекулярные реакции, обобщённое соотношение Поляни-Семёнова.

Аннотация

С помощью специального преобразования координаты реакции получены двухпараметрические нелинейные корреляционные соотношения, связывающие активационные барьеры реакций мономолекулярного распада виниловых эфиров и олефинов с их тепловыми эффектами. Найденные соотношения позволяют аппроксимировать результаты квантово-химического расчёта барьеров со средне-квадратичной ошибкой не более 1 ккал/моль. Показано, что для перехода к описанию экспериментальных барьеров требуется калибровка одного из параметров корреляционного соотношения по известным экспериментальным данным или результатам точных расчётов.