

Тепловой эффект q_1 (в кДж·моль⁻¹) реакции (1) равен:

$$q_1 = E_{DH-O} - E_{DR-H} = 197 - E_{DR-H}$$

Для слабых связей С-Н типа ArCH(R)-H $E_{DR-H} \approx 325$ кДж·моль⁻¹ и $q_1 \approx -130$ кДж·моль⁻¹, а для связей типа (Ar)₂CH-H q_1 снижается до ≈ 70 кДж·моль⁻¹.

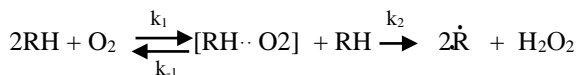
Энергия активации реакций типа (1) равна их тепловому эффекту или незначительно выше за счет клеточного эффекта и при низких температурах они значительно быстрее распада на радикалы углеводородных молекул, так как энергия активации реакций типа (1) по крайней мере на 100 кДж·моль⁻¹ меньше.

Для реакций типа (2) тепловой эффект q_2 (в кДж·моль⁻¹) равен:

$$q_2 = q_{2H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2O} - 2E_{DR-H} = 577 - 2E_{DR-H}$$

При $E_{DR-H} = 325$ кДж·моль⁻¹ $q_2 \approx 75$ кДж·моль⁻¹.

Тримолекулярная реакция (2), по-видимому, осуществляется в результате образования промежуточных комплексов кислорода с углеводородом по схеме:



При $k_2 \ll k_1$ и k_{-1} скорость образования радикалов по этой схеме будет

$$w = k_1 k_2 / k_{-1} [RH]^2 [O_2]$$

а энергия активации $E_1 + E_2 - E_{-1} = E_2 - Q_1$

Экспериментально для образования радикалов из углеводородов по реакции типа (2) найдены энергии активации 80-100 кДж·моль⁻¹. Для структур, содержащих ароматические кольца, образование радикалов по реакции типа (2), по-видимому, идет с большей скоростью, чем по реакции (1).