

Термические реакции углеводородов могут протекать как молекулярные, так и радикальные цепные или нецепные. Ионные реакции в условиях термических процессов не протекают, так как гетеролитический распад С-С-связи требует энергии 1206 кДж/моль, значительно большей, чем гомолитический, — 360 кДж/моль.




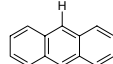
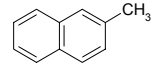
Для прогнозирования вероятности образования того или иного продукта реакций в термодинамике пользуются данными по энергиям связи в химических веществах.

Энергией связи называется количество энергии, необходимое для разрыва или образования определенного типа связи между атомами в молекулах. При возникновении связи происходит переход химической системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся выделением тепла. Следовательно, энергия образования связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается, и энергия разрыва связи отрицательна.

Таблица 14.1

Энергии разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
1	2	3	4
H-H	435	CH ₃ -CH ₃	360
CH ₃ -H	431	C ₂ H ₅ -CH ₃	348
C ₂ H ₅ -H	410	C ₃ H ₇ -CH ₃	339
C ₃ H ₇ -H	398	C ₄ H ₉ -CH ₃	335
C ₄ H ₉ -H	394	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	335
и-C ₄ H ₉ -H	390	C ₃ H ₇ -C ₃ H ₇	318
т-C ₄ H ₉ -H	373	и-C ₃ H ₇ -и-C ₃ H ₇	320
CH ₂ =CH-H	435	C ₄ H ₃ -и-C ₃ H ₇	318
CH ₂ =CHCH ₂ -	301	C ₄ H ₉ -C ₄ H ₉	310
ц-C ₆ H ₁₁ -H	389	т-C ₄ H ₉ -т-C ₄ H ₉	264

1	2	3	4
ц-C ₅ H ₉	389	CH ₂ =CH ₂	502
C ₆ H ₅ -H	427	CH ₂ CH-CH ₃	394
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	348	CH ₂ CHCH ₂ -CH ₃	260
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ -H	394	CH ₂ C(CH ₃)-C ₂ H ₅	268
(C ₆ H ₅) ₂ CH-H	310		310
	423		293
	406		364
CH ₃ -SH	293	C ₆ H ₅ -CH ₃	381
C ₂ H ₅ CH ₂ -SH	289	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	381
C ₆ H ₅ SH	222	C ₆ H ₅ -C ₃ H ₇	360
CH ₃ -SCH ₃	301	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	264
C ₂ H ₅ -SC ₂ H ₅	289	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	414
CH ₃ S-SCH ₃	293	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅	197
C ₂ H ₅ S-SC ₂ H ₅	293	(C ₆ H ₅) ₂ CH-CH(C ₆ H ₅) ₂	159

Сокращения: и – изо-; т - третичный; ц - циклический.

Энергии разрыва связей изменяются в углеводородах в широких пределах от ~40 до ~400 кДж/моль (от ~10 до ~100 ккал/моль). В парафиновых углеводородах связи С-Н прочнее связей С-С. Энергия разрыва первичной связи С-Н, наибольшая в метане, снижается с удлинением цепи радикала C_nH_{2n+1}, но при n≤5 становится постоянной — 394 кДж/моль (94 ккал/моль). Прочность связи С_{втор.}-Н меньше, чем С_{перв.}-Н, и для нормальных парафинов, содержащих меньше 10 углеродных атомов, несколько снижается с увеличением числа атомов углерода в радикалах, соединенных