

УДК 541.124-13

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АСПЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ ГАЗОФАЗНОЙ КИНЕТИКИ

В. Н. Кондратьев

Химическая кинетика по самой ее сути с давних времен является количественной наукой, главная задача которой заключается в определении скоростей химических реакций. Однако измерения скорости реакции в некоторых определенных условиях (т. е. при некоторых определенных температуре и давлении, при постоянном начальном составе смеси, в присутствии определенного инертного разбавителя) совершенно недостаточно для того, чтобы судить о скорости данной реакции в любых условиях. Между тем, именно возможность предвычисления скорости химической реакции в различных (широких) условиях ее проведения определяет ценность кинетического изучения каждой данной реакции как с теоретической, так и, в особенности, с практической точки зрения. Непременным условием решения этой задачи является знание механизма реакции и констант скоростей по крайней мере всех главных элементарных процессов, входящих в этот механизм.

В настоящее время из числа сложных газофазных реакций более или менее детально изучен механизм окисления (горения) водорода, механизм реакций в системе водород — галоид, подробно (однако далеко не полностью) изучен механизм окисления (горения) окиси углерода, в общих чертах изучен механизм химических превращений в системе азот — кислород, выяснены отдельные стадии механизма окисления углеводов и ряда других сложных реакций. Ведущиеся широким фронтом, усилиями физико-химиков многих стран исследования механизма различных химических реакций непрерывно расширяют круг реакций с известным механизмом, однако нужно сказать, что эта работа в данный момент находится еще на довольно ранней стадии и предстоит еще изучить и уточнить механизм многих и многих, в том числе практически важных реакций.

Что касается измерения констант скоростей элементарных химических процессов, то, несмотря на большое число работ, ведущихся в этом направлении, несмотря на огромное число измеренных в настоящее время кинетических констант, запас этих констант совершенно недостаточен для решения задачи о предвычислении скоростей химических реакций в условиях их протекания. И даже в тех редких случаях, когда известен механизм реакции и измерены константы скорости всех основных элементарных процессов, точность этих констант часто оказывается недостаточной. Это особенно относится к случаям, когда значения констант, измеренных при сравнительно низких температурах, необходимо экстраполировать к высоким температурам — задача, которую ставит перед химической кинетикой практика сегодняшнего дня.

Обзор состояния вопроса о константах скорости элементарных химических процессов следует начать с краткого рассмотрения некоторых

экспериментальных методов их определения, применяемых в настоящее время.

Все экспериментальные методы определения констант скорости элементарных химических реакций можно разделить на две группы: группу методов, в которых определение констант производится в *ходе* самой реакции, и группу методов, в которых из всей совокупности элементарных процессов искусственно выделяется *один* процесс, который в условиях проведения реакции часто является первичным. Эта вторая группа методов обычно применяется при измерении констант скорости процессов взаимодействия атомов и радикалов с молекулами или между собою, причем атомы и радикалы создаются термическим, фотохимическим или электрическим путем. Генерация атомов и радикалов при этом осуществляется либо в самой зоне реакции, либо отделена от последней. Так, при фотохимической генерации активных центров реакции чаще всего генерация осуществляется в самом реакторе, в то время как при электрической генерации активных центров последние возникают в зоне электрического разряда и через сопло струей газа выносятся в реактор.

Идеальным методом изучения одного, отдельно выделенного элементарного химического процесса является метод скрещенных пучков. Однако до последнего времени из-за трудностей измерения скоростей реакций этот метод получил еще очень ограниченное применение.

К первой группе методов относится метод ударной трубы и близкий к нему, но недостаточно еще распространенный метод адиабатического сжатия. Наиболее просто при помощи метода ударной трубы решается задача измерения константы диссоциации двухатомных молекул, в которой за ходом реакции обычно следят по изменению концентрации изучаемого газа (например, по спектру поглощения). Главная трудность,

обусловленная недостаточной точностью измерений, здесь возникает при аналитическом представлении измеряемой константы скорости. Используя для константы скорости диссоциации¹ выражение из классической теории столкновений

ТАБЛИЦА 1

Температурная зависимость предэкспонента в выражении константы скорости диссоциации молекулы O_2 ($O_2 + O_2 = 2 O + O_2$) по данным различных авторов ($D = 118\,000$ кал/моль)

$k_d e^{D/RT}$ см ³ ·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	$T^\circ K$	Ссылка на литературу
$7,4 \cdot 10^{11} \sqrt{T} (D/RT)^{1,5 \pm 0,2}$	6000—7000	2
$2,25 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (D/RT)^{1,5}$	3000—8000	3
$5,5 \cdot 10^{11} \sqrt{T} (D/RT)^2$	2800—3900	2, 4
$5,4 \cdot 10^{10} \sqrt{T} (D/RT)^3$	3000—5000	5
$5,1 \cdot 10^{10} \sqrt{T} (D/RT)^3$	4000—7000	6
$4,6 \cdot 10^9 \sqrt{T} (D/RT)^4$	2600—7000	7

$$k_d = c \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^n e^{-D/RT} \quad (1)$$

(c — постоянный множитель, D — энергия диссоциации, n — число внутренних степеней свободы, участвующих в активации диссоциирующей

молекулы), обычно выбирают такое значение n , чтобы наблюдаемая на опыте зависимость константы k_d от температуры наиболее точно соответствовала формуле (1). Насколько такой выбор неоднозначен (что является прямым следствием малой точности измерений), видно из табл. 1.

Важным результатом измерений константы k_d по методу ударной трубы является установление справедливости соотношения

$$K = \frac{k_d}{k_p} \quad (2)$$

где K — константа равновесия и k_p — константа скорости рекомбинации атомов — процесса, обратного диссоциации молекулы.

Измерения константы скорости диссоциации многоатомных молекул обычно усложняются многообразием вторичных процессов, следующих за первичным. Так, при термическом разложении метана установлены все стадии крекинга метана до углерода:



Однако, ограничивая время реакции, можно выделить начальную стадию реакции. Таким путем в случае разложения метана в трех независимых исследованиях^{8, 9, 10} для константы скорости диссоциации были получены формулы с близкими значениями энергии диссоциации и близкими предэкспонентами.

В данном случае правильная интерпретация экспериментальных результатов основывается на правильном решении следующих двух вопросов: вопроса о природе первичного процесса, т. е. о том, диссоциирует ли молекула метана по схеме $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ или по схеме $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$, и вопроса о порядке этого процесса, первом или втором.

В настоящее время первый из этих вопросов, по-видимому, нужно считать решенным в пользу процесса $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$. Веским доводом в его пользу является совпадение измеренной энергии активации первичного процесса с энергией разрыва связи $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$, а также тот факт, что в струе газа, выходящей из зоны крекинга метана, по методу зеркал Панета, были обнаружены радикалы CH_3 (по появлению $(\text{CH}_3)_2\text{Te}_2$) при отсутствии радикалов CH_2 (отсутствие CH_2Te)¹¹.

Вопрос о порядке реакции был проанализирован в работе¹⁰, в которой было показано, что, по крайней мере в условиях опытов, проведенных по методу адиабатического сжатия¹², процесс $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ является процессом первого порядка. Именно, на основании статистической теории мономолекулярного распада¹³ для константы скорости процесса второго порядка $\text{CH}_4 + \text{A} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{A}$ может быть получена формула

$$k_{д,2} = 10^{21} e^{-E/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

справедливая с точностью до одного порядка величины (в области температур ниже 1860°K). Далее, из теории мономолекулярного распада следует, что распад протекает по закону первого порядка, если выполняется соотношение

$$k_{д,2} [\text{A}] \gg k_{д,1},$$

где $k_{д,1}$ — константа диссоциации первого порядка, $[\text{A}]$ — концентрация аргона (реакции протекают в метане, в 20—100 раз разбавленном аргонном). Подставляя в предыдущее неравенство полученную в работе¹⁰ формулу для $k_{д,1}$,

$$k_{д,1} = 1 \cdot 10^{15} e^{-E/RT} \text{ сек}^{-1}$$

и $[\text{A}] = 10^{-3} \text{ мол} \cdot \text{см}^{-3}$ (степень адиабатического сжатия 20), имеем $10^{21} \times \times 10^{-3} = 10^{18} \gg 10^{15}$, т. е. выполнение условия мономолекулярного распада по закону первого порядка.

Исследования термического распада многоатомных молекул в ударных трубах в некоторых случаях приводит к формуле Аррениуса для константы скорости распада, однако со значением энергии активации E , значительно

меньшим энергии диссоциации. Так, например, в работах ¹⁴⁻¹⁷ для константы скорости термического распада CO_2 были получены формулы

$$k_d = 3 \cdot 10^{11} \sqrt{T} e^{-86\,000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad \text{M} = \text{A}, \quad T = 2500-3000^\circ\text{K}^{14},$$

$$k_d = 1,5 \cdot 10^{14} e^{-87\,000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad \text{M} = \text{CO}_2, \quad T = 3000-5500^\circ\text{K}^{15,16},$$

$$k_d = 2,9 \cdot 10^{11} \sqrt{T} e^{-74\,700/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad \text{M} = \text{A}, \quad T = 3500-6000^\circ\text{K}^{17},$$

$$\text{и } k_d = 2,5 \cdot 10^{11} \sqrt{T} e^{-74\,500/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad \text{M} = \text{N}_2, \quad T = 3500-6000^\circ\text{K}^{17},$$

при энергии диссоциации CO_2 на CO и O $D = 125,75$ ккал/моль. Константы k_d , измеренные в указанных работах, могут быть также представлены формулами вида (1)

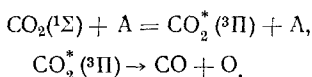
$$k_d = 1,2 \cdot 10^2 \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^{7,11} e^{-D/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}^{14},$$

$$k_d = 3 \cdot 10^7 \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^6 e^{-D/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}^{15,16},$$

$$k_d = 5,8 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^{4,38} e^{-D/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}^{17},$$

$$k_d = 2,0 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^{4,72} e^{-D/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}^{17}.$$

На том основании, что показатель степени множителя $\frac{D}{RT}$ в случае $\text{M} = \text{A}$ не может превысить 5 и следовательно число 7,11 не имеет физического смысла, авторы работы ¹⁴ принимают, что термический распад двуокиси углерода протекает в две следующие стадии:

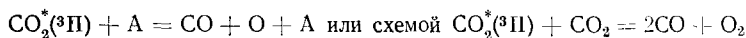


первая из которых является лимитирующей*. По мнению авторов работы ¹⁴, в пользу участия электронно-возбужденных молекул CO_2^* в процессе термической диссоциации говорит также наблюдающееся при этом свечение (характерное для пламени CO). Измерение интенсивности этого свечения авторами было положено в основу одного из двух примененных ими методов определения константы скорости диссоциации CO_2 .

Следует, однако, указать, что по мнению Девиса ¹⁷, наблюдающееся свечение является вторичным процессом, связанным с рекомбинацией $\text{CO} + \text{O}$, приводящей к появлению электронно-возбужденных молекул $\text{CO}_2^*(^3\Pi)$; процесс же диссоциации CO_2 протекает в одну стадию, $\text{CO}_2 + \text{M} = \text{CO} + \text{O} + \text{M}$ (в формулах Девиса $n < 5$).

Для решения вопроса об истинном механизме термической диссоциации CO_2 существенное значение имеет определение разности энергии уровней $^3\Pi$ и $^1\Sigma$, которая в данный момент неизвестна. Интересно, что в

* Вторая стадия может быть представлена схемой

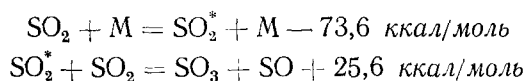


случае термического распада сероуглерода, где энергия активации E также оказывается меньше энергии разрыва связи $SC-S$, но где энергия возбуждения уровня 3P известна из спектроскопических данных, величина E совпадает с разностью энергий уровней $^3P-^1\Sigma$ ¹⁸. Это является веским доводом в пользу двухстадийного механизма процесса.

Двухстадийность термического распада была установлена также в случае SO_2 , где энергия активации процесса распада, вычисленная из формулы

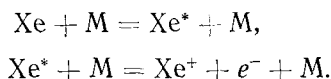
$$k_d = 1 \cdot 10^9 \sqrt{T} \left(\frac{E}{RT} \right)^3 e^{-E/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

совпадает с энергией возбуждения триплетного состояния молекулы SO_2 ¹⁹. Процесс распада в этом случае протекает по схеме



(M — любая частица).

Заметим, что двухстадийность процесса была установлена также в случае термической ионизации инертных газов. Например, ионизация ксенона в ударной трубе протекает по схеме^{20, 21}



Если измерения скорости распада насыщенных молекул, необходимые для определения констант скорости, не представляют особых трудностей, то измерение скоростей реакции атомов и радикалов, возникающих в ходе самой реакции или образующихся в результате внешних воздействий, является значительно более сложной задачей. Для определения констант скорости в этих случаях необходимо измерять концентрацию активных центров, участвующих в реакции, или же необходимо знать константу скорости другой реакции, протекающей при участии тех же активных частиц.

Не останавливаясь на перечислении существующих методов измерения концентраций атомов и радикалов, отметим только, что по его возможностям недавно включенный в число этих методов метод ЭПР, по-видимому, нужно считать наиболее эффективным и перспективным. В настоящее время при помощи метода ЭПР осуществлены кинетические исследования реакций, протекающих при участии атомов H и O, атомов галогенов и радикалов OH.

В качестве примера можно указать на недавнюю работу Панфилова²², в которой были измерены константы скорости двенадцати реакций типа $H+RH=H_2+R$, а также реакции $H+O_2=OH+O$ в разреженных кислородных пламенах водорода (500—600°, 3—6 мм рт. ст.), содержащих малые добавки вещества RH, причем концентрация атомов H измерялась по спектру ЭПР.

Определение константы скорости одной реакции по известной константе скорости другой в частности производится в методе смещения пределов воспламенения²³⁻³⁰. Выясним сущность этого метода на примере водородо-кислородного пламени. В случае достаточно богатых водородо-кислородных смесей (нижний предел воспламенения определяется гибелью на стенках атомов H), когда в смеси водорода с кислородом присутствует небольшое количество вещества M, с которым атомы H реаги-

руют, для смещения нижнего предела (по давлению) Δp_1 можно получить следующую формулу

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{k(M)}{k_0} \quad (4)$$

где p_1^0 — давление на нижнем пределе в отсутствие добавки, k — константа скорости реакции атомов Н с веществом М (например, константа скорости $H + RH = H_2 + R$, если $M = RH$) и k_0 — константа скорости гетерогенной гибели атомов Н.

В опытах Налбандяна с сотрудниками (см., например, ³¹) в результате соответствующей обработки стенок реакционного сосуда добиваются того, что реакция протекает в диффузионной области, когда константа k_0 с большой точностью может быть вычислена через коэффициент диффузии. Таким образом, зная k_0 и измеряя относительное смещение нижнего предела воспламенения ($\Delta p_1/p_1^0$) при различных значениях $[M]$, из угла наклона прямой (4) вычисляют константу k . Общим недостатком метода смещения пределов является сравнительно узкий температурный интервал, в котором этот метод можно считать достаточно надежным.

Определение константы скорости одной реакции при помощи константы скорости другой используется также в методе «конкурирующих реакций», который особенно широко применяли Стеси, а также Тротмен-Диккенсон, Нойес и др. для изучения реакционной способности метильных радикалов.

В простейшем случае, когда первоначально в системе присутствует одно вещество, например ацетон, термический (или фотохимический) распад которого создает радикалы CH_3 , которые затем рекомбинируют или реагируют с молекулами ацетона, отщепляя от них атом Н, кинетические уравнения приводят к соотношению

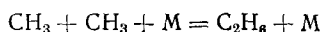
$$\frac{R_{CH_4}}{\sqrt{R_{C_2H_6}}} = \frac{k(CH_3COCH_3)}{\sqrt{k_p}} \quad (5)$$

где R_{CH_4} и $R_{C_2H_6}$ — соответственно скорости образования метана и этана, k — константа скорости реакции $CH_3 + CH_3COCH_3 = CH_4 + CH_2COCH_3$ и k_p — константа рекомбинации метильных радикалов. Таким образом, формула (5) позволяет на основании измерения величин R_{CH_4} и $R_{C_2H_6}$ найти константу скорости k , если известна константа k_p .

Здесь необходимо отметить следующее. Во многих работах константа k_p полагается постоянной, независимой ни от температуры, ни от давления. Так, например, в работе Тротмен-Диккенсона и Стеси при изучении реакций метильного радикала с ацетоном и углеводородами ³² константа k_p принимается равной $7 \cdot 10^{13} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, в работе Бринтона ³³, изучавшего реакции радикала CH_3 с различными иминами, k_p принимается равной $4,5 \cdot 10^{13} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, в работе Грея и Тинне ³⁴ при изучении реакций типа $CH_3 + CH_3NH_2 = CH_4 + CH_2NH$ или $CH_4 + CH_2NH_2$ принято $k_p = 2,2 \cdot 10^{13} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и т. д. В этих работах при оценке значения k_p использованы данные, полученные в лаборатории Кистяковского ^{35,36}, или те же данные, исправленные на основании уточнения теории секторного метода ³⁷. Между тем, в той же лаборатории Кистяковского ³⁸ было показано, что при низких давлениях паров ацетона константа k_p изменяется с изменением давления приблизительно по закону (в интервале температур 180—240°)

$$k_p = \frac{k_{p,2}}{1 + \frac{3,6}{p}} \quad (6)$$

(p — давление паров ацетона в мм рт. ст.). В работах Лоссинга с сотрудниками была установлена также зависимость k_p от давления гелия^{39, 40}. Из сопоставления данных этих авторов с предыдущими данными следует, что эффективность Ne в качестве частицы M в процессе



приблизительно в 15 раз меньше эффективности ацетона.

Лоссинг с сотрудниками также обнаружили температурную зависимость константы рекомбинации третьего порядка от температуры (в интервале 434—1087°K). Из этих данных в предположении аррениусовской зависимости от температуры для энергии активации получается $E = -1,5 \pm 0,5$ ккал/моль и в предположении степенной зависимости $\sim T^{-n}$ получается $n = 1,0 - 1,5$. Анализ всех имеющихся данных о константе рекомбинации метильных радикалов приводит к заключению, что константа рекомбинации второго порядка (высокие давления) должна выражаться формулой

$$k_{p,2} = 1,1 \cdot 10^{12} \sqrt{T} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

и константа рекомбинации третьего порядка (низкие давления) формулой

$$k_{p,3} = 4,3 \cdot 10^{19} e^{1500 \pm 500/RT} \text{ см}^6 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

в случае $\text{M} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$ и формулой

$$k_{p,3} = 2,9 \cdot 10^{18} e^{1500 \pm 500/RT} \text{ см}^6 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$$

в случае $\text{M} = \text{Ne}$. Одинаковая температурная зависимость константы $k_{p,3}$ в случаях $\text{M} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$ и Ne основана на предположении^{39, 40}, что она в основном обусловлена ростом с температурой вероятности распада комплекса $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3]^*$.

Таким образом, из предыдущего следует, что константы скорости, вычисленные через константу рекомбинации метильных радикалов, принимавшуюся независимой ни от температуры, ни от давления, подлежат ревизии.

Рассмотрим далее метод измерения констант скорости, в котором активные частицы получаются в электрическом разряде и струей газа выносятся в реактор, где они вступают в реакцию с теми или иными вводимыми в реактор веществами. Этот метод использовался в ранних работах Стеси, в работах Авраменко, Кауфмана, Шиффа и других. Особенно широко этот метод применяется в работах Авраменко⁴¹.

В простейшем случае, когда в разряде получаются активные частицы только одного сорта (атомы A), которые с молекулами вводимого вещества (M) реагируют только по одному пути и дают продукт реакции P, кинетические уравнения можно записать в виде

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_0 + k[M]) [A],$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[M] [A],$$

где k — константа скорости реакции $A + M \rightarrow P$ и k_0 — константа скорости гибели атомов A. Если атомы гибнут по закону первого порядка (например, адсорбируются на стенках реактора), k_0 не зависит от их концентрации. В этом случае, принимая, что вещество M расходуется незначи-

тельно, и заменяя $[M]$ начальной концентрацией этого вещества $[M]_0$, а также считая, что при выходе струи из реактора она практически не содержит атомов А, в результате решения приведенных выше кинетических уравнений имеем:

$$\frac{1}{[P]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{k_0}{k [M]_0 [A]_0} \quad (7)$$

Отложив величину, обратную измеренной концентрации продукта реакции, по оси ординат и величину, обратную начальной концентрации вещества М, по оси абсцисс, при различных значениях $[M]_0$ (при условиях $[M]_0 - [M] \ll [M]_0$ и $[A]_0 = \text{пост.}$ на основании (7) получаем прямую линию, из параметров которой найдем отношение констант k/k_0 .

В опытах Авраменко константа k_0 получается из измерения относительных концентраций А на различных участках реактора. Из полученного таким образом k_0 и найденного из прямой (7) отношения k/k_0 и вычисляется искомая константа k .

Этот простой метод требует, однако, большой осторожности в отношении выполнения лежащих в его основе допущений. Так, при измерениях константы скорости гомогенного процесса нужно быть уверенным, что А и М не реагируют между собою на стенках реактора. Между тем, сравнительно низкие давления, при которых обычно ведутся исследования по электроразрядному методу, делают гетерогенную реакцию весьма вероятной. Далее нужно быть уверенным, что константа скорости k_0 как в отсутствие вещества М, так и при наличии этого вещества, сохраняет свое значение. Так как гибель активных частиц при низких давлениях и низких концентрациях обычно осуществляется на стенках реактора, адсорбирующих эти частицы, зависимость адсорбционной способности стенок от примесей весьма вероятна. Нужно быть также уверенным, что величина $[A]_0$ при различных значениях $[M]_0$ остается неизменной. Дальнейшие усложнения вносит возможность взаимодействия А и М по двум или более путям. В этом случае вместо формулы (7) мы получим формулу

$$\frac{1}{\Sigma [P_i]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{k_0}{\Sigma k_i [M]_0 [A]_0} \quad (7')$$

или, если измеряется выход только одного из продуктов (P_1) формулу

$$\frac{1}{[P_1]} = \frac{\Sigma k_i}{k_1} \frac{1}{[A]_0} + \frac{k_0}{k_1 [M]_0 [A]_0} \quad (7'')$$

Нетрудно видеть, что формула (7') позволяет определить только сумму констант скорости взаимодействия А с М (Σk_i). Из формулы же (7'') можно определить константу скорости индивидуального процесса (k_1), если, кроме того, измерена начальная концентрация частиц А.

Выше мы принимали, что продукты реакции, концентрация которых измеряется на опыте, получаются непосредственно при взаимодействии А с М. Между тем, часто первичными продуктами этого взаимодействия являются некоторые промежуточные вещества, и только дальнейшие превращения этих веществ дают продукты, выход которых берется за меру скорости взаимодействия А с М по данному пути. Так, например, при определении константы скорости реакции $O + H_2 = OH + H$ по выходу воды нужно иметь полную гарантию того, что скорость этой реакции и скорость образования воды тождественны или связаны определенным соотношением, которое должно быть известно.

Из сказанного выше следует, что результаты измерения констант элементарных химических реакций при помощи электроразрядного метода только тогда являются надежными, когда тщательно взвешены и оценены все возможные факторы, так или иначе влияющие на ход реакции.

Остановимся еще на фотохимическом методе получения атомов и радикалов, скорости взаимодействия которых с теми или иными веществами нужно измерить. Этот метод получил широкое применение в работах Стеси, Нойеса, Светановича, Налбандяна и др. Одним из преимуществ его по сравнению с электроразрядным методом является возможность изучения химических реакций при достаточно высоких давлениях, когда гетерогенными процессами можно пренебречь.

Однако фотохимический метод имеет и один весьма существенный недостаток, заставляющий с большой осторожностью относиться к результатам измерений констант скорости с использованием этого метода. Этим недостатком является возможность получения «горячих частиц», реакционная способность которых выше реакционной способности тех же частиц при равновесном или близком к равновесному распределении энергии.

Возможность получения горячих частиц в фотохимических реакциях и их роль в реакции была показана ⁴² еще в 1934 г. (хотя понятие «горячая частица» было введено позднее). В работе, о которой идет речь, была измерена доля окислившегося иодистого водорода при облучении смеси $\text{HI} + \text{O}_2$ в ультрафиолетовом ($\lambda > 2800 \text{ \AA}$) и кварцевом ($\lambda > 2000 \text{ \AA}$) сосудах, вблизи комнатной температуры. Так как в первом случае максимальная энергия атомов H , возникающих в первичном процессе $\text{HI} + h\nu = \text{H} + \text{I}^*$, не превышает 10 ккал/моль , во втором же случае она достигает 20 ккал/моль ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) и более высоких значений, то наблюдавшееся увеличение доли окислившегося HI при замене ультрафиолетового сосуда кварцевым (приблизительно вдвое) приписано было повышенной реакционной способности промежуточного радикала HO_2 , образующегося при взаимодействии быстрого («горячего») атома H с молекулой O_2 . Другое предложенное объяснение заключается в возможности протекания при наличии быстрых атомов H иного промежуточного процесса, а именно процесса $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O} - 16,7 \text{ ккал/моль}$, также приводящего к увеличению доли окислившегося HI .

Образование горячих атомов H при фотолизе HI недавно было установлено также в работе Дзантиева с сотрудниками ⁴³, в которой изучалась фотохимическая реакция в смесях HI и этилена (в температурном интервале $0-250^\circ$). Было показано, что главным продуктом этой реакции является этан, выход которого в указанном температурном интервале не зависит от температуры (кривая *а*, рис. 1), почти не изменяется при разбавлении смеси аргоном (кривая *а*, рис. 2) и резко падает при разбавлении смеси гелием (кривая *б*, рис. 2). В смеси, разбавленной гелием, наблюдается аррениусовская зависимость выхода этана (кривая *б*, рис. 1), отвечающая эффективной энергии активации $3,5 \text{ ккал/моль}$.

Эти результаты были истолкованы таким образом, что горячие атомы H , в основном расходующиеся по реакции $\text{H} + \text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}$, частично вступают в реакцию с молекулами этилена, образуя «горячие» радикалы C_2H_5^* , которые взаимодействуют с HI по схеме $\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{HI} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}$. При разбавлении гелием происходит термализация горячих атомов H , с чем и связано уменьшение выхода C_2H_6 и появление температурной зависимости скорости этой реакции.

Если в рассмотренной работе «горячие» радикалы C_2H_5 возникают при участии первично образующихся горячих атомов H , то известны

многочисленные случаи, свидетельствующие об образовании «горячих» радикалов в первичном фотохимическом акте. Здесь укажем только на один пример, взятый из работы ⁴⁴, в которой было показано, что при фотоллизе азометана $\text{H}_3\text{CN}_2\text{CH}_3$ частично получаются «горячие» радикалы CH_3^* , которые до прихода в тепловое равновесие легко отщепляют атомы Н от молекул углеводорода (при комнатной температуре). Здесь, как и в примере с окислением иодистого водорода, было установлено уменьшение активности радикалов CH_3 при увеличении длины волны (по уменьшению относительного выхода метана).

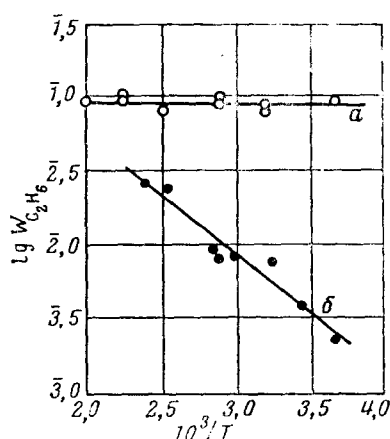


Рис. 1. Зависимость скорости образования этана ($\text{см}^3/\text{мин}$) от температуры: а — $\text{HI} : \text{C}_2\text{H}_4 = 9 : 1$; б — $\text{HI} : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{He} = 9 : 1 : 40$

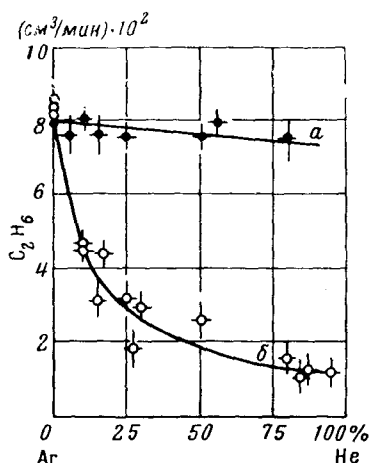


Рис. 2. Зависимость выхода этана от добавок аргона и гелия: а — добавляется аргон, б — добавляется гелий

Вопрос о горячих частицах, в частности о частицах, возникающих при фотоллизе, в настоящее время нельзя считать выясненным до конца. Однако приведенные выше и другие факты заставляют с большой осторожностью относиться к количественной интерпретации кинетических данных, полученных в условиях, когда возможность образования горячих частиц и их участие в реакции не могут считаться исключенными.

Из рассмотрения экспериментальных методов определения констант скорости химических процессов следует, что каждый из этих методов обладает своими недостатками, заставляющими критически относиться к получаемым на его основе количественным данным. Отсутствие должной критичности, в первую очередь со стороны самих авторов, не всегда дающих должную оценку погрешностей своих измерений, часто является причиной большого расхождения количественных результатов, полученных различными авторами при помощи различных или даже одинаковых методов.

Выше были приведены результаты измерений константы скорости диссоциации кислорода, которые могут служить иллюстрацией большой погрешности этого рода измерений. Приведем еще следующие примеры, ограничившись простейшими случаями.

В табл. 2 даны значения константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$, полученные различными авторами. Как видно из этой таблицы, крайние значения константы расходятся на 4 порядка величины.

ТАБЛИЦА 2

Константа скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$
при комнатной температуре

$k_p, \text{см}^6 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Метод	Ссылки на литературу
$6,9 \cdot 10^{13}$	Электроразряд, концентрация H определялась по пара-орто-конверсии водорода	45
$3,3 \cdot 10^{14}$	Фотохимическое окисление иодистого водорода	46
$4,3 \cdot 10^{14}$	Электроразряд, скорость образования HO_2 определялась по выходу H_2O_2	47
$4,0 \cdot 10^{16}$	Электроразряд, концентрация H определялась по свечению HNO	48
$1,8 \cdot 10^{17}$	Фотосенсибилиз. ртутью реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2$	49
$2,9 \cdot 10^{17}$	Электроразряд, масс-спектрометрическое определение продуктов	50, 51
$6,1 \cdot 10^{17}$	Фотосенсибилиз. ртутью реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2$	52

Значения константы k_p , полученные различными авторами на основании измерений второго предела воспламенения водорода вблизи 800°K , различаются между собою не более, чем в 2 раза, составляя величину, близкую к $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^6 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ + 48, 53. Так как температурная зависимость константы рекомбинации обычно выражается формулой вида

$$k_p = aT^{-n} \quad (8)$$

где $1 \leq n \leq 2$, то, экстраполируя по этой формуле значение $k_p = 1 \cdot 10^{16}$ к 300°K , мы получим $k_p = 2,6 \cdot 10^{16}$ при $n=1$ и $k_p = 7,0 \cdot 10^{16}$ при $n=2$. Сопоставляя эти числа с числами, приведенными в табл. 2, мы видим, что единственно приемлемым нужно считать число $4 \cdot 10^{16}$, полученное в работе 48, которое таким образом нужно считать наиболее достоверным из всех данных табл. 2.

ТАБЛИЦА 3

Константа скорости реакции $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$

$k (\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})$	T°, K	$k (800^\circ \text{K})$	Ссылки на литературу
$10^{10,0} \exp(-4500/RT)$	372—436	$10^{8,77}$	54
$10^{12,5} \exp(-9000/RT)$	403—503	$10^{10,03}$	55
$10^{13,925} \exp(-14\ 100/RT)$	773—873	$10^{10,06}$	22
$10^{13,08 \pm 0,25} \exp(-10\ 600 \pm 1000/RT)$	843—933	$10^{10,18}$	56, 57
$10^{14,3} \exp(-11\ 500 \pm 1500/RT)$	1100—1900	$10^{11,15}$	58

В табл. 3 приводятся данные для реакции $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$. В этой таблице обращает на себя внимание увеличение энергии активации и соответственно предэкспонента (за одним исключением) с ростом температуры. Отсюда можно заключить, что большое расхождение полученных различными авторами формул в основном обусловлено большой неточ-

ностью определения температурного хода константы k . Подтверждение правильности этого заключения можно видеть в том, что при постоянной температуре (800°K) три из пяти формул дают практически совпадающие значения. Это позволяет наиболее достоверной признать следующую формулу для константы

$$k = 10^{13,17} \exp(-11\,200/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

полученную как среднее геометрическое из трех формул.

Еще большее расхождение формул, полученных различными авторами, имеет место в случае реакции $\text{OH} + \text{HCHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$, как это видно из табл. 4. Заметим, что, с точностью до множителя 3, данным, полученным в работах^{59–61}, удовлетворяет формула

$$k = 1 \cdot 10^{15} \exp(-6300/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

(см. рис. 3).

Приведем еще данные для реакции $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. Формулы, полученные различными авторами, представлены в табл. 5.

Обращает на себя внимание близкое согласие первых трех формул, которые получены на основании различных методов, — при резко отличной энергии активации в трех последних формулах. Причиной этого различия является значение константы скорости, измеренное в работе⁶⁵ при 310°K

Рис. 3. Константа скорости реакции $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$ по данным различных авторов

$[(4,3 \pm 1,0) \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}]$ и отличающееся от значений, экстраполированных к этой температуре по первым трем формулам табл. 5, на 2–3 порядка.

Интересно отметить, что для разности $E_{\text{OH}+\text{H}_2} - E_{\text{OH}+\text{CO}}$ было получено значение 5 ккал/моль ⁶⁸. Отсюда при $E_{\text{OH}+\text{H}_2} = 10 \text{ ккал/моль}$ получается $E_{\text{OH}+\text{CO}} = 5 \text{ ккал/моль}$ — число, совместимое с измеренными различными авторами значениями, заключающимися в пределах $3,4\text{—}10,3 \text{ ккал/моль}$, при

ТАБЛИЦА 4

Константа скорости реакции $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$

$k \text{ (см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}\text{)}$	$T, ^\circ\text{K}$	Ссылки на литературу
$1,2 \cdot 10^{12} \exp(-900/RT)$	346—489	59
$5,1 \cdot 10^{14} \exp(-3650/RT)$	798—923	60
$5 \cdot 10^{15} \exp(-13\,000/RT)$	1250—1400	61

$E_{\text{OH}+\text{H}_2} = 5,9 \text{ ккал/моль}$ для энергии активации процесса $\text{OH} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$ получается $\sim 1 \text{ ккал/моль}$. Вопрос об истинных значениях энергии активации процессов $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ и $\text{OH} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$, очевидно, нуждается в дальнейшем изучении.

Приведенные выше примеры, число которых можно было бы значительно умножить, наглядно показывают неудовлетворительное состояние вопроса о константах скорости элементарных химических реакций. Это приводит к большим трудностям при практическом использовании кинетических данных.

ТАБЛИЦА 5

Константа скорости реакции $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

k ($\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)	T , °K	Ссылки на литературу
$2, 3 \cdot 10^{14} \exp(-1100/RT)$	900—1400	62
$1, 4 \cdot 10^{14} \exp(-10\,400/RT)$	380—490	63
$2, 5 \cdot 10^{14} \exp(-10\,000/RT)$	1660—1850	64
$10^{13,8 \pm 0,7} \exp(-5900 \pm 1000/RT)$	310 и 1500	65
$10^{13,48} \exp(-5500 \pm 600/RT)$	310 и 915	66
$10^{13,6} \exp(-5700/RT)$	1500—2600	67

Трудности точного определения констант скорости химических реакций, имеющиеся в каждом экспериментальном методе, часто делают очень эффективным применение различных косвенных теоретических или полутеоретических методов. Здесь прежде всего следует указать на статистический метод вычисления констант скорости второго порядка реакций термического разложения молекул (см.¹³, стр. 25). Этот метод исходит из формулы

$$k_d = Z_{gs}(E_0) \exp(-E_0/RT) / F(s-1), \quad (9)$$

где Z — газокинетический фактор столкновений ($Z \simeq 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)

$$g_s(E_0) = \left(\frac{E_0 + E_z}{\hbar \bar{\omega}} \right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!},$$

E_0 — энергия диссоциации, $E_z = \frac{\sum \hbar \omega_i}{2}$ — нулевая энергия колебаний, $\bar{\omega}$ — средняя частота колебаний, определяемая как

$$\bar{\omega} = \left(\prod_i \omega_i \right)^{1/s},$$

s — полное число колебательных степеней свободы и $F(s-1)$ — колебательная сумма состояний. Вычисление констант k_d по формуле (9) приводит к значениям, с точностью до одного порядка величины совпадающим с измеренными на опыте⁶⁹.

Выше (стр. 2083) на примере термического распада метана была показана возможность выяснения порядка реакции путем вычисления приближенного значения константы скорости. Другим примером может служить константа рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2$. Эта константа, прямое определение которой при комнатной температуре, как мы видели выше (табл. 2), дало сильно расходящиеся значения, может быть вычислена через константу диссоциации и константу равновесия K по формуле

$$k_p = \frac{K}{k_d}. \quad (2')$$

Вычисляя по формуле (9) константу k_d для температур 800 и 300°K и взяв значения константы равновесия $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$ при этих температурах из табличных данных⁷⁰, для константы рекомбинации будем

иметь $k_p = 9 \cdot 10^{15}$ и соответственно $k_p = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^6 \cdot \text{мол}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Так как в этом расчете принимается (при определении числа колебательных степеней свободы s), что частица M представляет собою атом, то значения константы k_p в случае, когда $M = \text{H}_2$, мы получим из приведенных выше значений, умножив их на 5 (согласно ⁷¹ эффективности H_2 и A в реакции $\text{H} + \text{O}_2 + M = \text{HO}_2 + M$ при 800°K относятся как 5 : 1). Таким путем мы находим $k_p = 4,5 \cdot 10^{16}$ (800°K) и $k_p = 7,5 \cdot 10^{16}$ (300°K). Эти числа всего в несколько раз превышают приведенное выше (стр. 2091) экспериментальное значение k_p при 800°K и соответственно число, измеренное в работе ⁴⁸ при 300°K . Отметим, что оба экспериментальных значения константы k_p различаются между собою в 4 раза. Так как отношение температур 800 и 300°K составляет 2,7, то приближенно можно считать $k_p \sim \frac{1}{T^{3/2}}$.

Приведем еще следующий пример. Шворцем ⁷² была измерена константа скорости мономолекулярного разложения гидразина, которая была им интерпретирована как константа первого порядка

$$k_p = 4 \cdot 10^{12} \exp(-60\,000/RT) \text{ сек}^{-1}$$

Однако позднее Гильберт ⁷³ показал, что в условиях опытов Шворца распад N_2H_4 должен следовать закону второго порядка и, реинтерпретируя данные Шворца, для константы диссоциации по второму порядку получил формулу

$$k_d \simeq 10^{19} \exp(-60\,000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Эта формула совпадает с формулой, вычисленной Никитиным и Соколовым ⁶⁹, что можно рассматривать как подтверждение правильности заключения Гильберта.

Важно отметить, что теоретическая формула (9) для константы k_d приводит к различной температурной зависимости предэкспонента k_d в области низких и в области высоких температур. Действительно, в области низких температур ($T < \frac{h\omega}{k}$, ω — наименьшая из частот колебаний диссоциирующей молекулы) колебательная сумма состояний $F(s)$ практически равна единице и температурная зависимость предэкспонента (A) сводится к температурной зависимости газокинетического фактора столкновений Z , т. е. $A \sim \sqrt{T}$. В предельном же случае достаточно высоких температур, когда $F(s)$ представляется в виде $\prod_i \frac{kT}{h\omega_i}$, температурная зависимость предэкспонента выразится формулой

$$A \sim T^{1,5-s} \quad (10)$$

Отсюда следует, что представление константы скорости диссоциации k_d формулой

$$k_d = A \exp(-E_0/RT) \quad (11)$$

с постоянным предэкспонентом A или с предэкспонентом вида $A = A_0 T^{-n}$, где n остается неизменным в широком диапазоне температур, является принципиально невозможным.

Большое значение для проверки правильности интерпретации полученных на опыте кинетических данных может иметь далее вычисление предэкспоненциального множителя в выражении константы скорости би-

молекулярных реакций на основании теории активированного комплекса. К сожалению, этот метод не получил должного теоретического развития и на практике был использован только в небольшом числе работ (см. например, 53, 74–78).

Некоторое значение для проверки результатов прямых измерений может иметь также использование правила Полани — Семенова. Как известно, в рядах химических реакций определенных типов за некоторыми исключениями приближенно выполняется линейное соотношение

$$E = a - bQ. \quad (12)$$

между энергией активации E и теплотой реакции Q . На рис. 4 зависимость E от Q представлена для реакции $H + RH = H_2 + R$ (a) и $O + RH = OH + R$ (b), где $R = CH_3, NH_2, OH$ и F . Из этого рисунка видно, что правило Полани — Семенова в пределах погрешностей измерений хорошо выполняется для реакций обоих типов*.

Отмеченное выше неудовлетворительное состояние вопроса о кинетических константах в большей или меньшей степени имеет место и в других областях науки. Накопление большого, с каждым годом все возрастающего, числа экспериментально определенных констант при полном или при почти полном отсутствии их критической оценки вызывает неотложную необходимость упорядочения вопроса о константах.

Сейчас в ряде стран проводятся или намечаются соответствующие мероприятия, создаются комитеты и организации, ответственные за рекомендацию проверенных, критически оцененных количественных данных. В Советском Союзе этим занимается Государственный комитет стандартов, мер и измерительных приборов, который приступил к упорядочению и развитию работ в направлении создания и постоянного обновления исчерпывающих справочников — сводок лучших, наиболее достоверных, критически отобранных данных в различных областях.

Насколько известно, в США вопрос об отборе надежных данных был поднят Национальным бюро стандартов. Здесь можно сослаться на программу, носящую название Национальная справочная система стандартов, и изложенную в докладе Э. Л. Бреди (Бюро стандартов).

Однако совершенно ясно, что работа по критической оценке и отбору наиболее надежных данных должна иметь интернациональный масштаб. Вот почему Международный совет научных союзов (ИКСУ) по докладу секретаря по иностранным делам Национальной академии наук США д-ра Гаррисона Брауна в июне этого года создал специальную группу, включающую представителей ряда стран, задача которой состоит в изучении вопроса о международном сотрудничестве в деле создания международных критических таблиц и в подготовке доклада на ближайшем заседании Исполнительного комитета ИКСУ по этому вопросу.

* Здесь в качестве соответствующих значений E взяты средние из всех измеренных значений и соответственно оценена средняя погрешность. Погрешность величины Q определяется неточностью соответствующих термодимических данных.

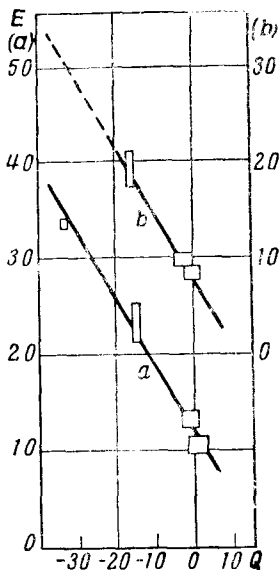


Рис. 4. Правило Полани — Семенова для реакций $H + RH = H_2 + R$ (a) и $O + RH = OH + R$ (b) ($R = CH_3, NH_2, OH, F$)

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Kassel, *The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, N. Y., 1932.
2. M. Samac, A. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **34**, 460 (1961).
3. K. L. Wray, J. D. Teare, Там же, **36**, 2582 (1962).
4. S. R. Vugon, Там же, **30**, 1380 (1959).
5. D. L. Matthews, *Phys. Fluids*, **2**, 170 (1959).
6. Н. А. Генералов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1963.
7. С. А. Лосев, ДАН, **141**, 894 (1961).
8. G. B. Skinner, R. A. Rueherwein, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1736 (1959).
9. H. B. Palmer, Th. J. Hirt, Там же, **67**, 709 (1963).
10. V. N. Kondratiev, Tenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, USA, 1965, стр. 319.
11. F. O. Rice, M. D. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2747 (1934).
12. И. Е. Волохонович, А. М. Маркевич, И. Ф. Мастеровой, В. В. Азатян, ДАН, **146**, 387 (1962).
13. Е. Е. Никитин, *Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе*, М., Изд. «Наука», 1964.
14. Th. A. Brabbs, F. E. Belles, S. A. Zlatarich, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1939 (1963).
15. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, В. А. Максименко, ДАН, **150**, 839 (1963).
16. N. A. Generalov, S. A. Losev, *J. Quant. Spectr. Radiative Transfer* **5** (1965).
17. W. O. Davies, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1846 (1964).
18. H. G. Wagner, частное сообщение.
19. A. G. Gaydon, G. H. Kimbell, H. B. Palmer, *Proc. Roy. Soc.*, **A276**, 461 (1963).
20. H. S. Johnston, W. Kornegey, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1563 (1961).
21. W. Kornegey, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2242 (1963).
22. В. Н. Панфилов, Автореферат кандидатской диссертации, СО АН СССР, Объединенный ученый совет по хим. наукам. Новосибирск, 1964.
23. В. Н. Кондратьев, ДАН, **49**, 38 (1945).
24. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993 (1951).
25. R. R. Baldwin, N. S. Corney, F. R. Simmons, Fifth Symposium on Combustion, N. Y., 1955, стр. 502.
26. R. R. Baldwin, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1344 (1956).
27. R. R. Baldwin, Там же, **56**, 802 (1960).
28. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН, **132**, 1335 (1960).
29. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ЖФХ, **34**, 1757 (1962).
30. R. R. Baldwin, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1783.
31. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН, **132**, 864 (1960).
32. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2310 (1950).
33. R. K. Brinton, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1339 (1960).
34. P. Gray, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2275 (1963).
35. R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 998 (1950).
36. R. Gomer, G. B. Kistiakowsky, Там же, **19**, 84 (1951).
37. A. Shepp, Там же, **24**, 939 (1956).
38. G. B. Kistiakowsky, E. K. Roberts, Там же, **21**, 1637 (1953).
39. K. U. Ingold, F. P. Lossing, Там же, **21**, 368, 1135 (1953).
40. K. U. Ingold, I. H. S. Henderson, F. P. Lossing, Там же, **21**, 2239 (1953).
41. L. I. Avramenko, R. V. Kolesnikova, *Advances in Photochemistry*, **2**, 25 (1964).
42. В. Кондратьев, Е. Кондратьева, А. Лаурис, ЖФХ, **5**, 1411 (1934).
43. Б. Г. Дзантиев, А. П. Шведчиков, Б. В. Боржаговский, ДАН, **157**, 653 (1964).
44. W. C. Sleppy, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 769 (1959).
45. L. Farkas, H. Sachsse, *Zschr. phys. Chem.*, **B27**, 111 (1935).
46. G. A. Cook, J. R. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1175 (1935).
47. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1971.
48. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 559 (1963).
49. C. R. Patrick, J. C. Robb, *Disc. Faraday Soc.*, **1954**, No 17, 98.
50. A. J. B. Robertson, Там же, **1954**, No 17, 98.
51. D. E. Hoare, A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1102 (1957).
52. A. R. Burgess, J. C. Robb, Там же, **54**, 1008 (1958).
53. S. C. Kurzius, Theses, Princeton University, 1964.
54. M. R. Berlie, D. J. Le Roy, *Cand. J. Chem.*, **32**, 650 (1954).
55. H. O. Pritchard, J. B. Pyke, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2629 (1955).

56. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян Цюй Мен-юань, Кинетика и катализ, **4**, 201 (1963).
57. В. В. Азатян, Канд. диссерт., ИХФ, М., 1963.
58. С. Р. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., **65**, 2200 (1961).
59. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ДАН, **69**, 205 (1949).
60. D. E. Hoare, Nature, **194**, 283 (1962).
61. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom, Tenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, USA, 1965, стр. 473.
62. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.—Л., Изд. АН СССР, 1944.
63. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, ЖФХ, **24**, 207 (1950).
64. С. Р. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., **65**, 993 (1961).
65. F. Kaufman, F. P. DelGreco, Ninth Symposium (International) on Combustion, N. Y.—London, 1963, стр. 659.
66. G. Dixon-Lewis, M. M. Sutton, A. Williams, Tenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, USA, 1965, стр. 495.
67. D. L. Ripley, W. C. Gardiner, J. Chem. Phys. (в печати).
68. R. R. Baldwin, D. Jackson, R. M. Walker, S. J. Webster, Там же, стр. 423.
69. E. Nikitin, N. Sokolov, J. Chem. Phys., **31**, 1371 (1959).
70. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, том II, М., Изд. АН СССР, 1962.
71. J. W. Linnett, N. J. Selley, Ztschr. phys. Chem., **37**, 402 (1963).
72. M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., **A198**, 267 (1949).
73. M. Gilbert, Combustion and Flame, **2**, 149 (1958).
74. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, ЖФХ, **26**, 145 (1952).
75. А. Д. Степухович, ДАН, **92**, 127 (1953).
76. А. Д. Степухович, Е. И. Этингер, ДАН, **99**, 815 (1954).
77. А. Д. Степухович, Усп. химии, **25**, 263 (1965).
78. D. R. Hershbach, H. S. Johnston, K. S. Pitzer, R. E. Powell, J. Chem. Phys., **25**, 736 (1956).

Институт химической физики
АН СССР