

УДК 541.126:127; 536.46

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ГОРЕНИЕ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.

Л.Б. Ибрагимова, Г.Д. Смехов, О.П. Шаталов

*Институт Механики Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва,  
[shatalov@imec.msu.ru](mailto:shatalov@imec.msu.ru)*

### Аннотация

Выполнен сравнительный анализ основных опубликованных в научной литературе баз данных по константам скоростей реакций при горении водородо-кислородной смеси. Проанализированы публикации по 2008 год включительно. На основе этого анализа предложена новая база данных, содержащая на сегодняшний день наиболее достоверную, по мнению авторов, информацию о константах скоростей реакций в водородо-кислородных смесях.

### COMPARATIVE ANALYSIS OF KINETIC MECHANISMS OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES

The comparative analysis of data bases on rate constants of chemical reactions under combustion of hydrogen-oxygen mixtures available in scientific literature was performed. The main publications were analyzed up to 2008. As a result of this analysis, the new database was proposed. This database contains, in author's opinion, the most reliable information on rate constants of chemical reactions in hydrogen-oxygen gas mixtures is contained in it.

### ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы является создание обобщающей базы данных, содержащей рекомендованные значения констант скоростей для химических реакций, наиболее важных для описания процессов воспламенения, горения и детонации в водородо-кислородных смесях газов. Эта задача была выполнена путём сравнения и анализа данных по константам скоростей реакций, опубликованных в ряде баз данных и работ по моделированию горения [1-20]. В первую очередь это работы последнего времени [6, 14], учитывающие результаты большинства предыдущих исследований. Вместе с тем, в создаваемую в настоящей работе базу данных был включен ряд реакций, не играющих существенной роли при описании процессов горения (реакции с участием озона, некоторые реакции диссоциации и др.), информация о которых имеется в литературе по атмосферной химии или высокотемпературной кинетике. При описании реакций диссоциации-рекомбинации включены также реакции с участием аргона и молекул азота в качестве инертных партнеров по столкновению.

Содержащиеся в указанных выше работах данные различаются количеством реакций с участием компонент в основном электронном состоянии, их достоверностью, температурным диапазоном и наличием реакций с электронно-возбужденными компонентами. В [1] была предпринята попытка представить реакции с участием  $O_2(a^1\Delta)$ ,  $OH(^2\Sigma^+)$ ,  $O(^1D)$ , причем в ряде случаев была использована информация, полученная всего в одной - двух работах, чаще всего носящих теоретико-расчетный характер. Информация о влиянии этих реакций на процесс горения водородо-кислородных смесей является достаточно скудной, и здесь она не обсуждается.

В работах [1-20] рекомендованные значения констант вырабатывались либо путем статистической обработки данных оригинальных исследований, либо подгонкой взятых из других работ констант для наилучшего описания моделируемых процессов, либо, наконец, путем критического анализа приводившихся ранее рекомендаций. В настоящей работе обсуждаются данные уже готовых баз или оптимальные их значения, выработанные в процессе моделирования, и делается вывод о рекомендованной величине константы скорости. При необходимости константы скоростей некоторых реакций, приводимые в различных работах, для наглядности даются в графическом виде. В этом случае на графиках номера около кривых соответствуют номерам используемых источников в списке литературы. Рекомендуемые выражения для констант представлены в таблице 1.

Когда имеется достаточно информации, в первую очередь экспериментальной, о константах скорости реакции в прямом и обратном направлении, в таблице приводится и то, и другое значение константы (под одним и тем же номером, со знаком « - » для обратной реакции). Если же достаточно хорошо известно значение константы скорости только в одном направлении, то приводится лишь это значение.

Если нет данных о прямых измерениях констант скорости реакций диссоциации-рекомбинации при столкновении с партнером М, одним из существенных источников неопределенности в величине констант, приводимых в различных работах, является значительный разброс рекомендуемых в этих работах эффективностей партнеров по столкновению М, зачастую превышающий порядок величины. Это, естественно, приводит к значительному увеличению неопределенности рекомендуемой величины константы. В данной работе предлагается использовать следующую таблицу относительных эффективностей партнеров по столкновению М, являющуюся результатом осреднения соответствующих оценок, приводимых в работах [1, 4-6, 12]:

М	Ar	O	H	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	OH	O <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Эфф.	1	11.7	5.5	1.7	3.3	2.8	2.9	17	17	17	17

В соответствии с теорией мономолекулярных реакций скорость процесса диссоциации или рекомбинации записывается как произведение константы скорости реакции на концентрацию диссоциирующих (или рекомбинирующих) частиц, а соответствующая константа скорости зависит не только от температуры, но и от природы и концентрации третьего тела. В пределе низких давлений ( $[M] \rightarrow 0$ ) эти константы пропорциональны концентрации  $[M]$ , в пределе высоких давлений они не зависят от  $[M]$ . В общем случае имеются соответствующие соотношения Линдемана-Хиншельвуда, дающие выражения для константы во всем диапазоне параметров, включая переходную область.

Имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные и теоретические работы не всегда позволяют определить, в каком диапазоне параметров протекает наблюдаемая реакция – в области низких, высоких давлений, или в переходной области. Известно, что чем сложнее структура молекулы и чем большее число атомов ее образует, тем при более низком давлении скорости ее реакций диссоциации и рекомбинации описываются константой в пределе высоких давлений. С другой стороны, реакции простых молекул, в первую очередь двухатомных, протекают в пределе низких давлений при давлениях в сотни атмосфер.

В данной работе представлены константы скорости реакций диссоциации - рекомбинации только в пределе низких давлений. В некоторых базах приводятся константы и в пределе высоких давлений, например, в [6-9], но для кислородно-водородных смесей они крайне немногочисленны.

## КОММЕНТАРИИ К ПРЕДСТАВЛЕННЫМ В ТАБЛИЦЕ 1 КОНСТАНТАМ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЯХ

### 1. $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$

Константа скорости диссоциации водорода для  $\text{M}=\text{Ar}$  исследована достаточно подробно. В таблице 1 она даётся по [10, 14].

Для  $\text{M}=\text{H}_2$  в [1] использовались данные [10], которые позднее были уточнены в [14]. В таблице 1 приводится эта последняя рекомендация [14].

Для  $\text{M}=\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  константа приводится по данным [13, 21], которая подтверждена и в [14].

#### -1. $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$

$\text{M}=\text{Ar}$ . В работах [1, 4, 5, 14], несмотря на незначительные различия величины предэкспоненты, используется ранняя рекомендация [15]. В работах [6, 9] приводится константа скорости из [21], взятая также из [15], но для более широкого интервала температур. В таблице 1 приводится рекомендация [14, 15].

$\text{M}=\text{H}_2$ . В работах [1, 4-10, 14, 17, 9] повторяется рекомендация [21]. Она же даётся в таблице 1.

$\text{M}=\text{H}_2\text{O}$ . Приведенные в [1, 6, 9] значения константы взяты из работы [21]. В [4] используется работа [22], а в механизме горения [5] - данные [10, 12]. Приведенные в этих работах значения константы скорости близки (рис.1), однако в [14] отмечается, что, несмотря на высокую эффективность молекул воды в рекомбинации водорода, разброс экспериментальных данных таков, что можно лишь утверждать, что константа скорости рекомбинации водорода с  $\text{M}=\text{H}_2\text{O}$  превышает константу с  $\text{M}=\text{Ar}$  в 10 - 20 раз. В таблице 1 приводятся данные [21].

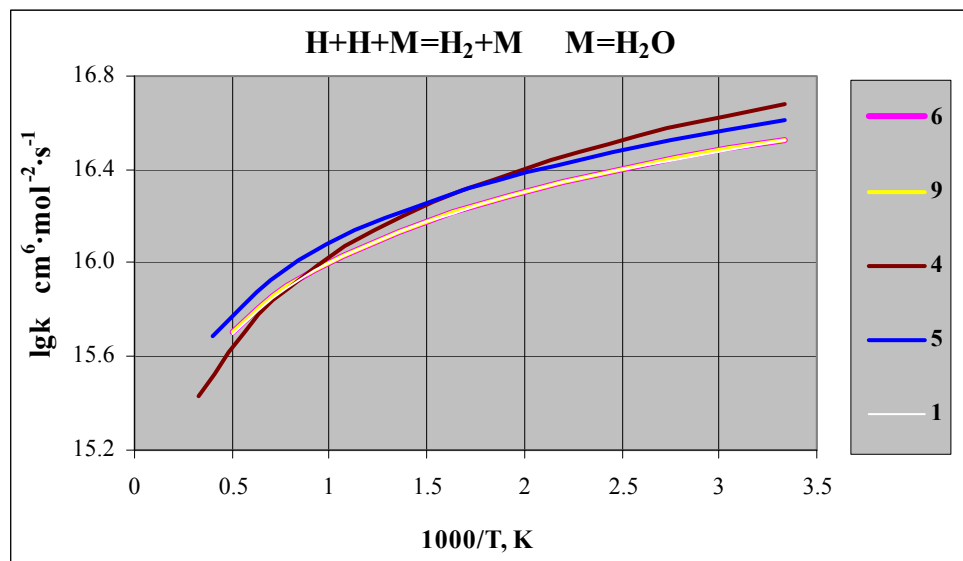


Рис.1

$\text{M}=\text{H}$ . Приведенные в [1, 6, 9] значения константы взяты из [21] и эти же данные приведены в таблице 1.

$\text{M}=\text{N}_2$ . В [14] отмечается, что хотя надежных экспериментальных данных нет, но, по-видимому, эффективности  $\text{M}=\text{N}_2$  и  $\text{M}=\text{H}_2$  близки. В работе [5] используются данные [10], а в работах [6, 9] - данные [21], при этом указанные константы скорости практически совпадают в перекрывающемся диапазоне температур. В таблице 1 повторена рекомендация [6].

## 2. $O_2 + M \rightarrow O + O + M$

**M=Ar, O<sub>2</sub>, O.** В таблице 1 константы скорости взяты из [16]. Появившиеся позднее экспериментальные данные [23, 24], полученные методом ARAS (для M=Ar), находятся в разумном согласии с рекомендациями [16].

**M=O<sub>3</sub>.** Представленная в таблице 1 константа скорости получена в [25] как результат осреднения литературных данных об относительной эффективности различных партнеров по столкновению в реакциях диссоциации-рекомбинации. Прямые измерения константы отсутствуют.

**M=H<sub>2</sub>O.** В связи с отсутствием экспериментальных данных константа скорости реакции в таблице 1 приводится совпадающей с константой скорости при M=O<sub>3</sub> в соответствии с данной во введении таблицей относительных эффективностей.

**M=N<sub>2</sub>.** В работах, представленных в [16], эффективность азота в диссоциации кислорода с точностью до множителя 2 совпадает с эффективностью аргона. Это учтено в таблице 1.

## -2. $O + O + M \rightarrow O_2 + M$

**M=Ar.** В обзорах [1, 13] используется рекомендация [16]. В механизме горения [5] также используются данные [13, 16]. Рекомендация [6-9] опирается на более позднюю рекомендацию [12] и при T=1000K превышает данные [16] в 2.2 раза. В таблице 1 дана рекомендация [6, 9] (рис.2).

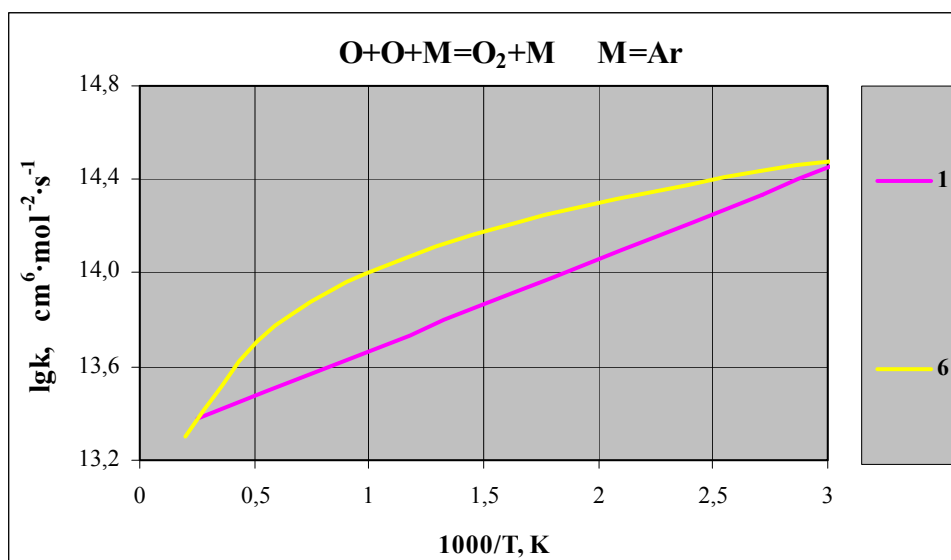


Рис.2

**M=O<sub>2</sub>.** В [1] использованы данные работы [25], которые, по-видимому, несколько завышены при высоких температурах. В [6, 9] константа получена с использованием данных для M=Ar из [12] (приведенной в таблице 1) и информации об относительной эффективности M=O<sub>2</sub> по сравнению с M=Ar из [26] (O<sub>2</sub>:Ar=8:1). В таблице 1 приводится это выражение для константы (рис.3). В механизме [5] константа скорости получена с использованием данных для M=Ar из [13] и величины относительной эффективности кислорода по отношению к аргону из [12] (O<sub>2</sub>:Ar=0.4:0.35). И те и другие данные являются, по-видимому, заниженными.

**M=O.** В [1] использованы данные работы [25]. Приведенная в [6, 9] константа получена с использованием более поздних данных для M=Ar из [12] и величины относительной эффективности атомов O в рекомбинации кислорода O:Ar=28.8:1. Эта рекомендация превышает значение константы из [1] в 1.5 раза при T=300K и в 2,5 раза меньше ее при T=4000K. В таблице 1 приводится рекомендация работы [9].

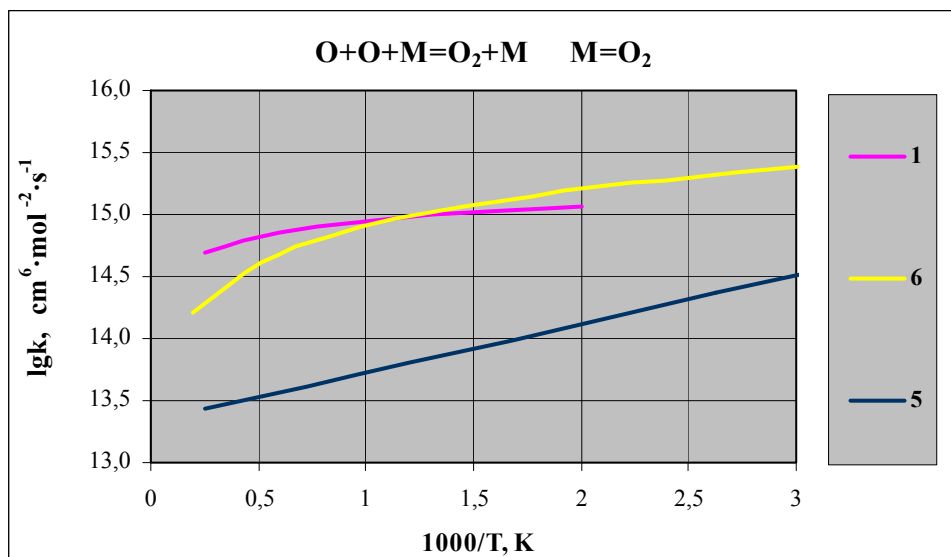


Рис.3

**M=N<sub>2</sub>.** Рекомендация [1] основана на низкотемпературных данных [16] об относительной эффективности молекул азота в рекомбинации кислорода. В работе [6] учитываются более поздние литературные данные и данные об обратной реакции. Различие между этими рекомендациями не превышает множителя 2, причем эффективность молекул N<sub>2</sub> в [6] близка к оценке средней величины эффективности, указанной во Введении. В [5] приводятся другие данные об относительной эффективности азота по отношению к аргону и приводимая в [5] константа в среднем в три раза меньше рекомендаций [1, 6]. В таблице 1 дается рекомендованное в [6, 9] значение константы.

**M=O<sub>3</sub>.** В таблице 1 константа приводится по аналогии с M=H<sub>2</sub>O с использованием приведенной во Введении таблицы относительных эффективностей различных партнёров в рекомбинации кислорода.

**M=H<sub>2</sub>O.** В работе [4] используется рекомендация [12] (рис.4). В [6] также используется рекомендация [12], но с другими данными об относительной эффективности H<sub>2</sub>O по отношению к Ar (H<sub>2</sub>O:Ar=5:1). В механизме [5] в качестве базовой используется константа скорости для M=Ar из [13] (взятая в свою очередь из [16]), а эффективность воды по отношению к аргону - из [12] (H<sub>2</sub>O:Ar=18.5:1). Эта последняя величина близка к оценке средней величины эффективности, указанной во Введении, и в таблице 1 приводится рекомендация [5].

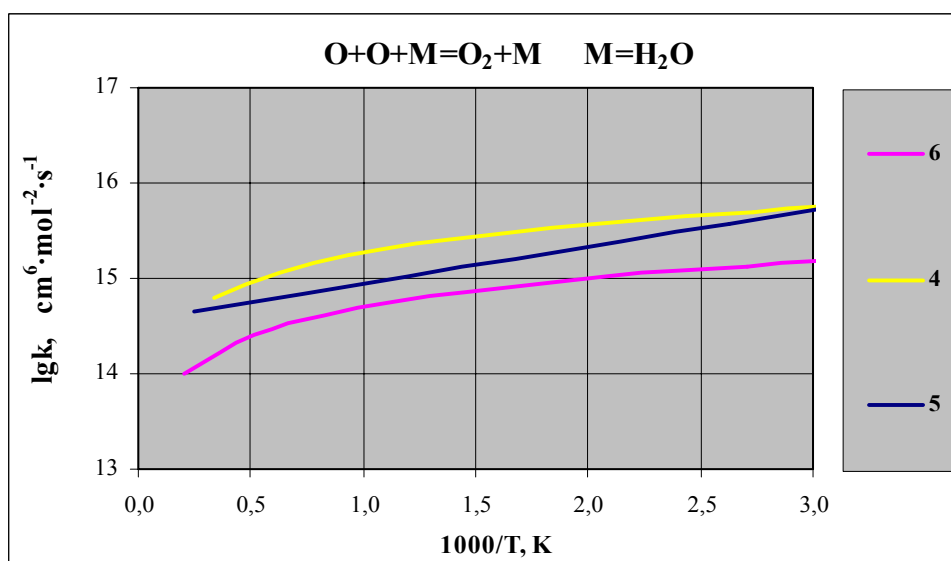


Рис.4

### 3. $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$ .

**M=Ar.** В таблице 1 приведена рекомендация [16], повторяющая результат работы [20] и используемая в многочисленных последующих публикациях (см., например, [1, 25, 27]). Ряд более поздних экспериментальных работ в диапазоне температур 200-1000K в основном подтверждает рекомендацию [16], однако эксперимент [28], выполненный при температурах до 3000K, дал значения константы в 2-3 раза меньшие по сравнению с экстраполированным значением, рекомендованным в [16]. Авторы работы [28] связывают это с возможным влиянием колебательной неравновесности озона в процессе диссоциации, поскольку при 3000K характерные времена диссоциации и колебательной релаксации озона совпадают. К такому же выводу приходят и авторы теоретической работы [29].

**M=O.** В таблице 1 приводятся данные работы [25], где на основании анализа относительных эффективностей молекул в реакциях диссоциации-рекомбинации эффективность атомов O принята в 10 раз превышающей эффективность аргона (с точностью до множителя 2).

**M=O<sub>2</sub>.** В таблице 1 константа приводится по результатам работы [25] как результат осреднения литературных данных об относительной эффективности партнеров по столкновению при диссоциации озона ( $O_2:Ar=(1.2-1.5):1$ ).

**M=O<sub>3</sub>.** Константа скорости, приведенная в таблице 1, взята из [1, 25], где представлены результаты работы [30] с уточнением на основании работ [31, 32].

**M=N<sub>2</sub>.** Немногочисленные данные об эффективности азота в диссоциации озона, собранные в [16], дают значения 0.4-1.5 по отношению к эффективности M=O<sub>3</sub>. В таблице 1 взята эффективность, равная 1.

### -3. $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ .

**M=Ar.** В таблице 1 приводится значение константы скорости из [18], полученной в экспериментах при T=219-368K. Близкое значение константы приводится в работе [2] для T=200-268K. В перекрывающемся диапазоне температур эти значения константы близки рекомендации [16]. Приведенная в [1] по данным [27] константа скорости  $k=4.3 \cdot 10^{12} \exp(1050/T)$  (см<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>·с) для температур T=200-1000K получена пересчетом через константу равновесия и константу скорости обратной реакции.

**M=O<sub>2</sub>.** Надёжные экспериментальные данные в обзорах приводятся лишь для низких температур от 100 до 368 K. В таблице 1 даётся последняя из опубликованных рекомендаций [3]. При более высоких температурах целесообразно пользоваться пересчетом константы скорости обратной реакции.

**M=O.** По оценкам [25] эффективность атомов O в процессе рекомбинации в 10 раз превосходит эффективность аргона, что и дано в таблице 1 (в таблице, приведенной во Введении, эта эффективность равна 11.7).

**M=O<sub>3</sub>.** По оценкам [25] эффективность озона в процессе рекомбинации в 6.9 раз превосходит эффективность аргона, что и дано в таблице 1 (среднестатистическая оценка эффективности озона в 2.5 раза выше).

**M=N<sub>2</sub>.** Надёжные экспериментальные данные в обзорах [2, 3, 19] приводятся лишь для низких температур. В таблице 1 даётся последняя из опубликованных рекомендаций [3] для T=100-300K.

### 4. $O + H + M \rightarrow OH + M$ .

**M=Ar.** Прямые измерения константы скорости этой реакции до 2002 года в литературе отсутствовали. Рекомендованная в [1] константа скорости реакции была дана по работе [33], где столкновительный партнёр M не идентифицировался. В [13] приводится величина константы, оцениваемая с точностью до порядка величины, и также без идентификации партнера M,  $k=4.72 \cdot 10^{18} \cdot T^{-1}$  (см<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>·с). В [5] используется величина константы, предложенная в [13], в предположении, что эта константа дана в [13] для M=N<sub>2</sub> вместе с таблицей относительных эффективностей партнёров по столкновению M,

взятой из [12]. Та же рекомендация [13] используется авторами [4] со своей таблицей относительных эффективностей. Следует, однако, заметить, что в [4] величина константы из [13] ошибочно приводится заниженной в 10 раз.

В опубликованных позднее работах [34, 35] приводятся результаты прямых измерений методом ARAS константы скорости обсуждаемой реакции (с точностью 30%) в диапазоне температур 2950-3700 К. Эти результаты близки рекомендации [13] при экстраполяции в область низких температур, они используются в [6, 9] и приводятся в таблице 1. Вместе с тем, как отмечается в [9], результаты измерения [34, 35] существенно зависят от величины константы скорости реакции  $\text{H}+\text{H}+\text{M}\rightarrow\text{H}_2+\text{M}$ , неопределенность которой достаточно высока. В связи с этим неопределенность константы скорости реакции  $\text{O}+\text{H}+\text{M}\rightarrow\text{OH}+\text{M}$  оценена в [9] множителем 3.

Отметим, что в [7] при описании механизма горения углеводородов, константа скорости обсуждаемой реакции имеет более слабую температурную зависимость и опирается на другие первоисточники:  $k=6,2\cdot 10^{16}\cdot T^{-0,6}$  ( $\text{см}^6/\text{моль}^2\cdot\text{с}$ ).

**$\text{M}=\text{H}_2\text{O}$ .** Прямые измерения константы скорости этой реакции отсутствуют. В [5] используется выражение для константы с  $\text{M}=\text{N}_2$ , предложенное в [13], и таблица относительных эффективностей партнёров по столкновению  $\text{M}$ , взятая из [12]. Та же рекомендация [13] используется авторами [4] со своей таблицей относительных эффективностей, но в [4] величина константы из [13] ошибочно приводится заниженной в 10 раз. В [6, 8, 9] константа приводится на основании ее прямых измерений в [34, 35] при  $\text{M}=\text{Ar}$  и в предположении об относительной эффективности молекул воды по сравнению с аргоном  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}=5:1$ . Однако обычно эффективность молекул воды в рекомбинации оценивается выше этого значения. Константа, полученная с использованием данных [34, 35] и приведенной во Введении эффективности  $\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}=17:1$  близка данным [5], она представлена кривой на рис.5 и приводится в таблице 1. Приводимая в работе [7] величина константы на порядок меньше.

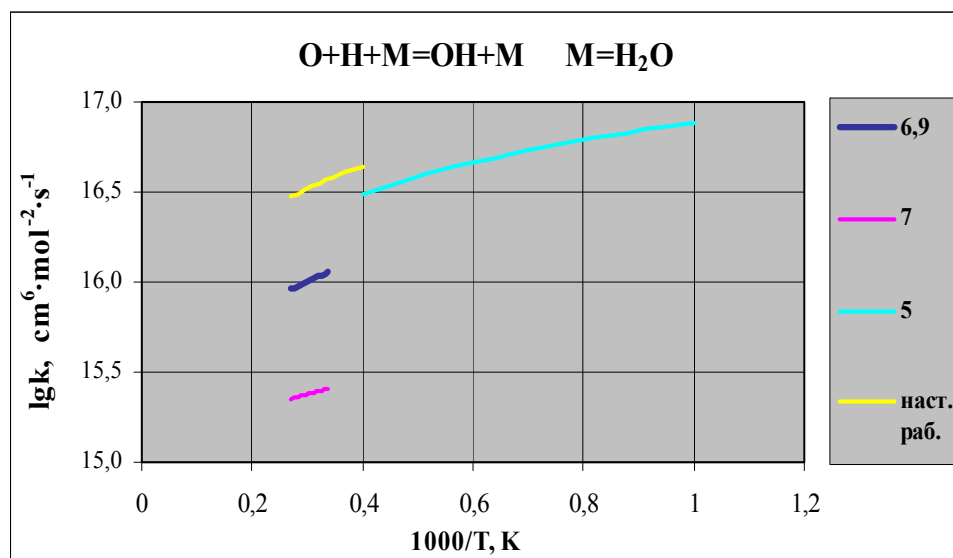


Рис.5

**$\text{M}=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$ .** Прямых измерений констант с  $\text{M}=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$  нет, и в различных работах даются рекомендации в зависимости от используемых в этих работах таблиц относительных эффективностей партнёров по столкновению  $\text{M}$ . В [4, 5] в качестве базовой константы используется рекомендация [13]. Результат анализа относительных эффективностей партнёров  $\text{M}$  в реакции рекомбинации, выполненного в одной из последних работ [6], можно грубо представить в виде  $\text{Ar}:\text{N}_2:\text{O}_2:\text{H}_2=1:2:2:3$ . Эти данные были взяты для получения констант скорости с  $\text{M}=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2$  (таблица 1), при этом в качестве базовой константы для  $\text{M}=\text{Ar}$  использовано значение, приведенное в таблице 1. В

пределах множителей 2-3 эти константы совпадают с рекомендациями [4, 5] (с поправкой на отмеченную ранее опечатку в [4]).

### 5. $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ .

**M=Ar.** Приводимое в таблице 1 выражение для константы взято из [14] и является повторением рекомендации [15]. Неопределенность этой рекомендации - множитель 2. В [1] приводится близкое значение константы из работы [27], полученное с использованием, в основном, тех же первоисточников, которые использовались в [14, 15]. Вместе с тем, в недавно опубликованной работе [9] отмечается, что константа скорости этой реакции  $k = 6.06 \cdot 10^{27} \cdot T^{-3.312} \cdot \exp(-60780/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ), измеренная в 2006 году в достаточно узком диапазоне температур  $T = 2196-2792\text{K}$ , совпадает с рекомендацией [14] при  $T = 2000\text{K}$  и меньше ее в 1.35 раза при  $T = 4000\text{K}$  (с погрешностью - множитель 2).

**M=N<sub>2</sub>.** Практически все известные в литературе значения константы скорости реакции с  $\text{M} = \text{N}_2$  ([10, 13, 14, 17]) даны по ранней рекомендации работы [15], полученной из анализа относительных эффективностей партнёров M в обратной реакции. В таблице 1 приводится это же выражение для константы (с неопределенностью - множитель 3). В [1] приводится несколько отличающаяся константа из [27], которая, однако, была получена с использованием практически тех же первоисточников, что в указанных выше работах.

В недавно опубликованной работе [9] рекомендуется константа скорости диссоциации воды с  $\text{M} = \text{Ar}$ , измеренная недавно (см. выше), и эффективность азота, вдвое превышающая эффективность аргона:  $k = 1.21 \cdot 10^{28} \cdot T^{-3.312} \cdot \exp(-60780/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ). Эта константа скорости меньше рекомендованной в [15], однако они совпадают в пределах указанных погрешностей.

**M=H<sub>2</sub>O.** В таблице 1 приводится рекомендация [15]. В [1] была использована рекомендация [12], опирающаяся на свою таблицу относительных эффективностей партнёров M и отличающаяся от рекомендации [15] в пределах множителя 2. Приведенная в [9] новая рекомендация константы в пределах множителя 2 совпадает с рекомендацией [15] при температурах 2000-4000K:  $k = 1.0 \cdot 10^{26} \cdot T^{-2.44} \cdot \exp(-60473/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ).

**M=O<sub>2</sub>.** В таблице 1 повторяется рекомендация [1], данная по аналогии с  $\text{M} = \text{N}_2$ . В работе [9] эффективность O<sub>2</sub> составляет 0.75 от эффективности N<sub>2</sub>.

### -5. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ .

**M=Ar.** Приведенное в работах [1, 4-6, 9, 14] значения константы скорости совпадают и основаны на данных работы [15]. В таблице 1 приведена та же рекомендация [15].

**M=N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.** Рекомендованные в [1, 5, 6, 14] значения констант совпадают и основаны на рекомендациях [15]. В [4] эффективность  $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$  является подгоночным параметром и принята в 1.75 раз меньшей, чем в [15]. В таблице 1 приведена рекомендация из [15].

**M=H<sub>2</sub>.** Рекомендованная в [4] константа скорости основана на таблице относительных эффективностей, в которой эффективность  $\text{M} = \text{H}_2$  вдвое превышает эффективность аргона. Приводимая в [36] (со ссылкой на [11]) эффективность  $\text{M} = \text{H}_2$  превышает эффективность аргона в 6 раз. Аналогичная оценка получена и в [25]. В данной работе в таблице 1 приводится рекомендация [4], которая в пределах указанной погрешности  $\Delta \log k = \pm 0.5$  соответствует как приведенной во Введении таблице относительных эффективностей, так включает в себя и величину константы из [36].

**M=OH.** В таблице 1 приводится константа скорости реакции, данная в работе [37].

### 6. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ .

**M=Ar.** Константа скорости реакции исследована достаточно подробно в области низких (300K) и высоких (2000K) температур и рекомендованные ее значения во всех рассмотренных базах близки. Работы [1] и [5] опирались на рекомендацию [10]. Однако учет более поздних работ, в частности, [38, 39] позволил в [6, 9, 14] рекомендовать новые, более точные и практически совпадающие друг с другом выражения для констант. В [4]



рекомендация основана на более старых результатах. В таблице 1 приводится константа скорости из [14] с  $\Delta \lg k = 0.2$  при  $T \sim 2000$  К и  $\Delta \lg k = 0.1$  при  $T = 298$  К.

**M=O<sub>2</sub>.** Значения константы скорости, взятые из разных первоисточников, и приведенные в работах [1, 4-6, 9], близки. В таблице 1 приводится результат самой поздней из опубликованных оригинальных работ [39], использованный в [6, 9].

**M=H<sub>2</sub>.** Приведенное в [1] выражение для константы было взято из обзора [10]. Рекомендации [6, 9] опираются на появившиеся позднее работы [38, 39]. В таблице 1 приводится рекомендация [9].

**M=H<sub>2</sub>O.** Приводимая в [1] константа скорости повторяет рекомендацию работы [17]. В более поздних публикациях [4-6, 9, 14] (рис.6) значения константы скорости близки друг другу и лежат выше, чем рекомендация [17]. В Таблице 1 приводится константа скорости из работы [14] (совпадающая с рекомендацией [6, 9] в перекрывающемся диапазоне температур). По оценке [14] погрешность константы  $\Delta \lg k$  возрастает от 0.1 до 0.3 с ростом температуры от 298 до 2000 К.

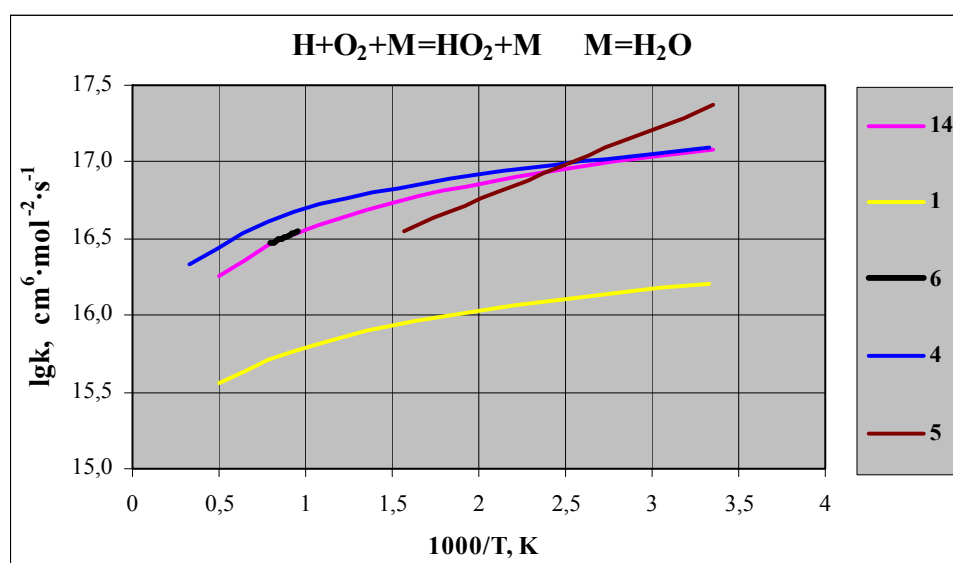


Рис. 6

**M=N<sub>2</sub>.** Константа скорости реакции экспериментально исследована достаточно хорошо и приводящиеся в работах [1, 3-6, 9, 14] (рис.7) рекомендованные значения близки. В [1, 5] использованы данные [10], в работах [6, 9] - выражение для константы из [39]. Близкая аппроксимация для константы дана в [14] и эта константа представлена в таблице 1 с оцененной там же погрешностью  $\Delta \lg k$ , возрастающей от 0.1 до 0.2 при изменении температуры от 298 до 2000 К.

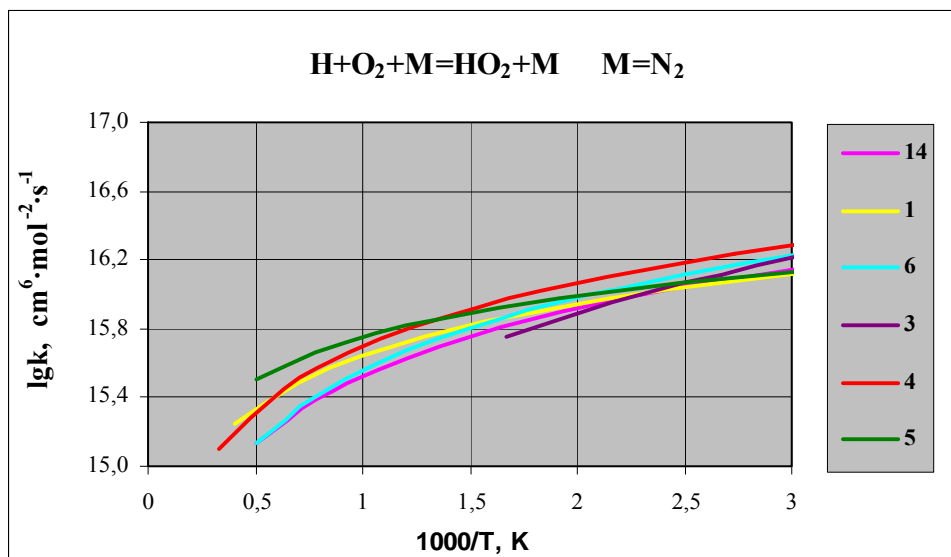


Рис. 7

**7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M→OH+OH+M.**

**M=Ar.** Приведенное в [1] значение константы скорости этой реакции повторяет более раннюю рекомендацию [10, 17]. В [14] дается слегка уточненное значение этой константы, которое приводится в таблице 1.

**M=N<sub>2</sub>.** В таблице 1, как и в работах [1, 5, 10, 14, 27], приведено значение константы из [15].

**-7. OH+OH+M=H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+M.**

**M=N<sub>2</sub>.** Рекомендованное в [10, 17] и использованное в многочисленных последующих публикациях значение константы скорости базируется на низкотемпературных экспериментальных данных и экстраполяции этих данных до T=1500 K. В [14] рекомендация для M=N<sub>2</sub> несколько уточнена, в дальнейшем использована в [9] и даётся в таблице 1. Константы скорости реакции при взаимодействии с другими партнерами M представлены в различных работах [1, 4-6, 12] в зависимости от выбранной таблицы относительных эффективностей партнеров. Осредненные данные об относительных эффективностях, взятые из указанных работ, приведены во Введении и могут быть использованы при вычислении констант скоростей соответствующих реакций.

**8. H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→H+HO<sub>2</sub>.**

Роль этой реакции как основной в зарождении цепей при горении водородно-кислородных смесей, и ее конкуренция с реакцией H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→OH+OH достаточно широко обсуждается в литературе (см., например, [6, 40, 41 и др.]). В таблице 1 приводится константа скорости реакции из работы [40], рекомендуемой, в частности, и в [6]. При T~1000K погрешность оценивается как Δlg k=0,3, при T~500 K Δlg k=0,5.

**-8. HO<sub>2</sub>+H→H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>**

Данные о константе скорости этой реакции немногочисленны и разброс их значителен. Вместе с тем рекомендованные в [1, 3-5, 7] (рис.8) выражения для константы близки и опираются преимущественно на данные [10]. В работе [14] учитываются результаты более поздних работ, и приводимая в [14, 17] константа скорости дана в таблице 1.

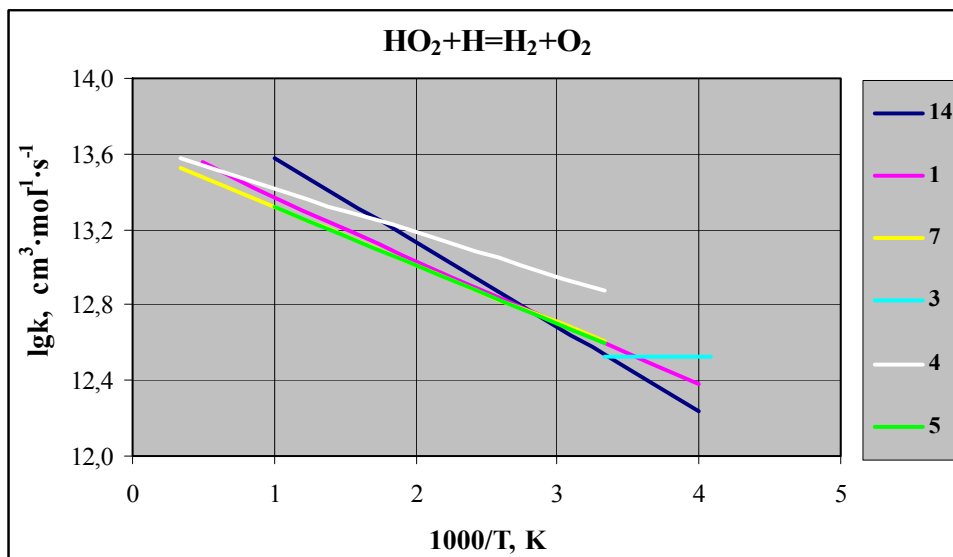


Рис.8

### 9. HO<sub>2</sub>+H→H<sub>2</sub>O+O.

Данные о константе скорости реакции немногочисленны, получены преимущественно при комнатной температуре и имеют разброс в пределах одного порядка. Приводимые в [1, 3, 5, 6, 14] рекомендованные значения константы скорости реакции близки в перекрывающихся диапазонах температуры. Данные [4], полученные осреднением трех работ, значительно меньше (в 5 раз при T=1000K, рис.9). Рекомендация [1] получена статистической обработкой данных из [11]. В [14] рекомендация приводится только при T=298 K, она же повторяется и в [9],  $k=1.45 \cdot 10^{12}$  (см<sup>3</sup>/моль·с). В работах [5-8] используется рекомендация [17]. Она не сильно отличается от рекомендации [1] и приведена в таблице 1.

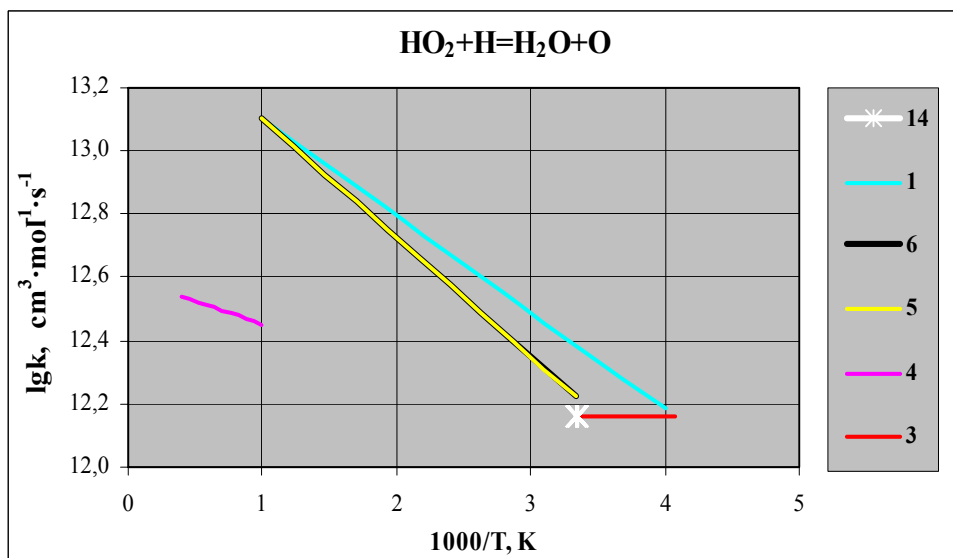


Рис.9

### 10. H<sub>2</sub>+OH→H+H<sub>2</sub>O.

Разброс имеющихся экспериментальных данных незначителен, поэтому рекомендованные в различных базах [1-6, 9, 14, 17] значения константы скорости реакции

практически совпадают как в области низких, так и высоких температур. В таблице 1 приводится выражение для константы из [14], рекомендуемое также и в [9].

### -10. $\text{H}_2\text{O}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2+\text{OH}$ .

Имеющиеся экспериментальные данные при температурах выше 1000К хорошо согласуются между собой, и приводимые в [1, 13, 14, 17, 21] рекомендованные значения константы скорости близки или совпадают. Но поскольку константа скорости обратной реакции исследована также хорошо и в более широком температурном интервале, приводимые в [13, 14, 17, 21] выражения для константы являются результатом пересчета через константу равновесия константы скорости обратной реакции. При этом в [21] и в [13] значения константы при низких температурах совпадают с последней рекомендацией [14], однако при  $T=2500\text{K}$  они на 50% ниже. В таблице 1 приведены значения константы из [14], с хорошей точностью ( $\Delta \lg k=0.2$ ) описывающие имеющиеся экспериментальные данные при  $T=800-2500\text{K}$ .

### 11. $\text{OH}+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ .

Значения константы скорости реакции в [1, 5] основаны на работе [10]. В более поздних рекомендациях [4, 6] используется аппроксимация константы, предложенная в более поздней экспериментальной работе [42], дающей при  $T=1050-2380\text{K}$  вдвое меньшие значения константы. Обзор [14] также учитывает эту работу и приводит рекомендацию, хорошо согласующуюся с низкотемпературной рекомендацией [3] (рис.10). Эта же константа приводится в [9] и в таблице 1. В [14] отмечается, что пересчет этой константы через константу равновесия приводит к величине, удовлетворительно согласующейся с немногочисленными данными об обратной реакции.

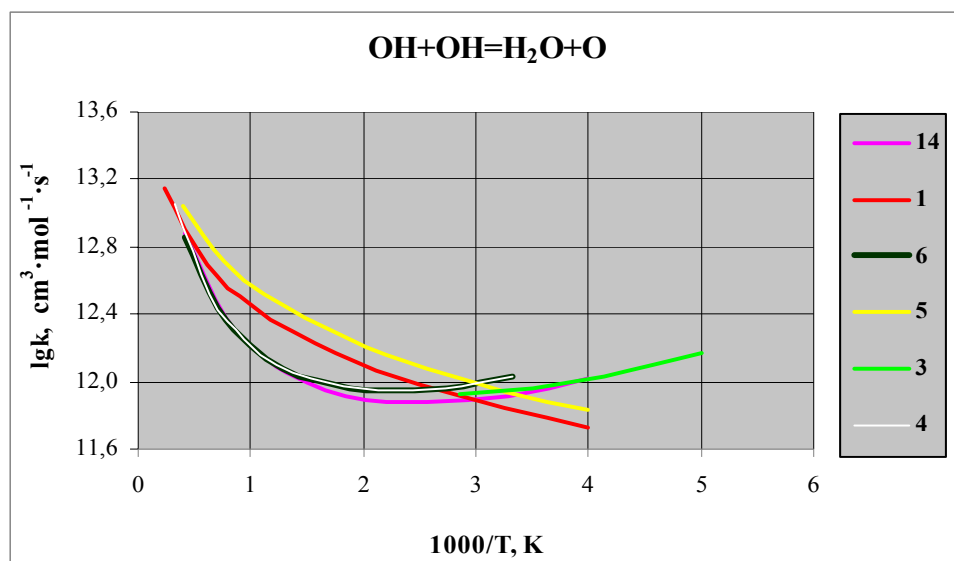


Рис.10

### 12. $\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{OH}+\text{O}$ .

Реакция, представляемая традиционно как элементарный процесс, экспериментально исследована достаточно хорошо. Значения константы скорости этой реакции в работах [1, 4-6, 13, 14] при  $T>500\text{K}$  практически совпадают. В [5, 6] дается рекомендация [10]. В [1] рекомендация получена статистической обработкой данных [11]. В механизме [4], используются две работы 1994, 1995 гг., появившиеся после работы [10]. Более ранняя рекомендация [13] предлагает результат работы 1983 г. [21]. В обзоре [14] учтены все перечисленные первоисточники и дана несколько уточненная рекомендация константы, которая и приводится в таблице 1 и в работе [9].

Однако существует и другой взгляд на эту реакцию. В работах [36, 43, 44] реакция  $\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  рассматривается как брутто-процесс с образованием долгоживущего колебательно-возбужденного радикала  $\text{HO}_2(\text{v})$ , обеспечивающего процесс разветвления цепей и неравновесного образования электронно-возбужденных частиц, в частности,  $\text{OH}^*$ , особенно при невысоких температурах.  $T\leq 1000\text{K}$ . Авторы считают, что роль возбужденного радикала  $\text{HO}_2(\text{v})$  первостепенна в кинетике горения, что имеет принципиальное значение при поиске способов управляющего воздействия на процессы воспламенения и горения водорода (и углеводородов) и при интерпретации экспериментов. Благодаря такому подходу, авторы снимают ряд противоречий, существующих при использовании традиционных моделей горения.

### -12. $\text{OH}+\text{O}\rightarrow\text{H}+\text{O}_2$ .

Экспериментально реакция исследована только при низких температурах 160-500 К. Рекомендованные в [1-3, 14] (рис.11) значения константы скорости этой реакции получены статистической обработкой экспериментальных данных и близки в перекрывающемся диапазоне температур. В [1] и [14] константа скорости экстраполирована до 2500К и 3000 соответственно, причем в [14] - с использованием данных об обратной реакции. В таблице 1 дана рекомендация [14].

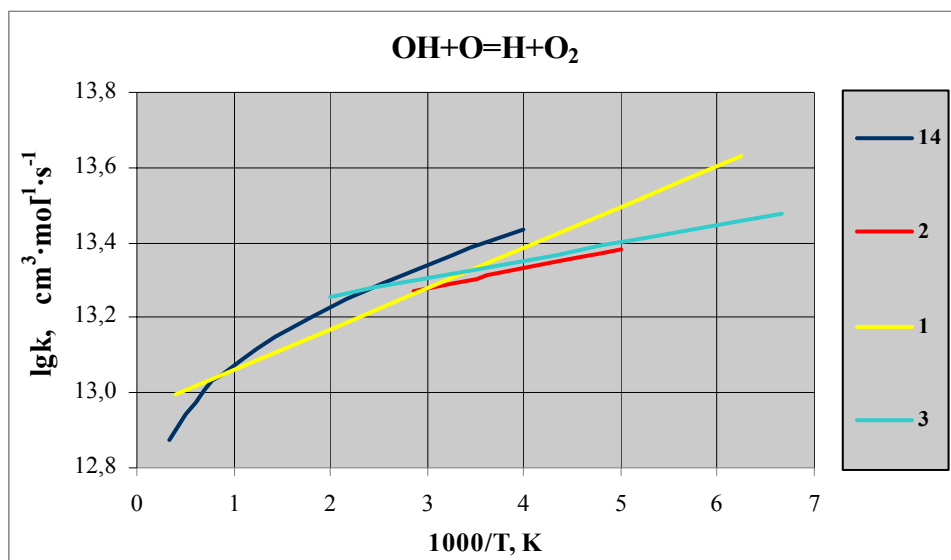


Рис.11

### 13. $\text{H}_2+\text{O}\rightarrow\text{OH}+\text{H}$ .

Экспериментально реакция исследована достаточно хорошо. Приводимые в работах [1, 4-10, 14] значения константы скорости практически совпадают. Работы [1, 5-10] рекомендуют результат работы [45]. В [4] даётся близкое выражение для константы, полученное в [46]. Близкая рекомендация даётся в [13] со ссылкой на [21]. В обзоре 2005 г. [14] даётся альтернативный вариант константы в виде суммы двух экспонент, который несколько лучше аппроксимирует данные при температурах ниже 500К ( $k=3.82\cdot 10^{12}\exp(-4000/T) + 8.8\cdot 10^{14}\exp(-9650/T)$ ) ( $\text{cm}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ). Однако для задач горения, по-видимому, удобнее пользоваться константой скорости из [10, 45], которая при  $T>500\text{K}$  практически неотличима от новой. Выражение константы из [10, 45] приведено в таблице 1.

### 14. $\text{HO}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{O}_2$ .

Константа рекомендована в [1-6, 9, 14] в различных температурных интервалах. В частности, в [1] дается ссылка на работу [13], а в ней - на результаты работы [19],

полученные в диапазоне температур 200-400К. Позднее появились новые экспериментальные данные, также при низких температурах и мало отличающиеся от [13, 19]. В [6, 9, 14] используется рекомендация [3], приведенная для  $T=220-400\text{K}$ . В связи со слабой температурной зависимостью константы скорости, в [14] ее диапазон применимости расширен до  $T=1000\text{K}$  с возможным изменением погрешности  $\Delta \lg k$  с ростом температуры от 0.1 до 0.5. В суммарном температурном диапазоне от 220 до 1000К все существующие рекомендации укладываются в диапазон значений  $\lg k=13.3-13.6$ . В таблице 1 дана рекомендация [14].

### 15. $\text{HO}_2+\text{H}\rightarrow\text{OH}+\text{OH}$ .

В рекомендациях [1, 5, 6, 10] приводятся значения константы, предложенной в [13]. В [4] константа является подгоночным параметром при моделировании процесса горения, ее значение в 1.5 раза меньше константы из [13] и в процессе моделирования она была уменьшена ещё в 1.6 раза. Данные [2, 3] относятся только к области низких температур (245-300К). Авторы [14] уточнили раннюю рекомендацию [10] и эта новая рекомендация приводится в таблице 1 (рис.12). С другой стороны, в [9] предлагается использовать раннюю рекомендацию [10, 13], в ней лишь на 12% увеличено значение предэкспоненты с целью лучшего согласования рекомендуемой величины константы с низкотемпературными данными [2, 3]:  $k=1.9\cdot 10^{14}\cdot \exp(-400/T)$  ( $\text{cm}^3/\text{mole}\cdot\text{s}$ ).

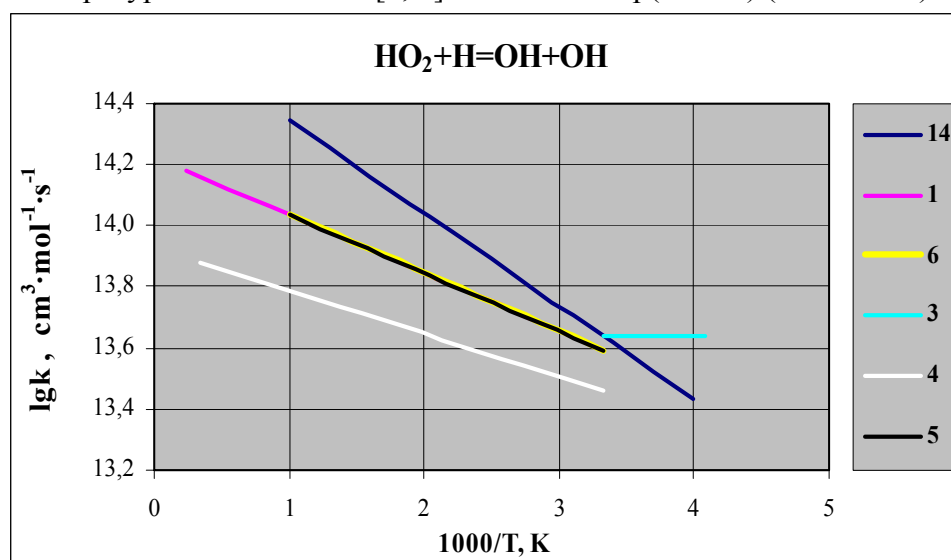


Рис.12

### 16. $\text{OH}+\text{HO}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ .

В области температур 300-2000К в работах [1, 2, 5, 10, 15] рекомендовалось использовать значения константы, предложенные в [47]. Однако, имеется несколько экспериментальных исследований, указывающих на наличие минимума константы скорости в области  $T\sim 1000\text{K}$  и последующего крутого роста с увеличением температуры. Механизм такой температурной зависимости константы не ясен и, как отмечается в [14], связан, вероятно, как с образованием и распадом промежуточного комплекса, так, возможно, и с зависимостью константы скорости от давления. Константа скорости реакции в работе [14] дана для двух температурных диапазонов 250-400К и 1300-2000К. Рекомендация [4] состоит из суммы двух слагаемых, практически являющихся суммой уменьшенных в два раза значений, рекомендованных в [14]. Рекомендация [6], также двухкомпонентная, даётся для температур  $T=950-1200\text{K}$  и, по существу, описывает константу скорости (с точностью до множителя 3) вблизи отмеченного выше минимума в области  $T\sim 1000\text{K}$ . В более поздней рекомендации того же автора [9] принята

рекомендация работы [14], представленная в виде суммы двух слагаемых, соответствующих двум температурным интервалам работы [14]. Это выражение для константы дано в таблице 1 (рис.13).

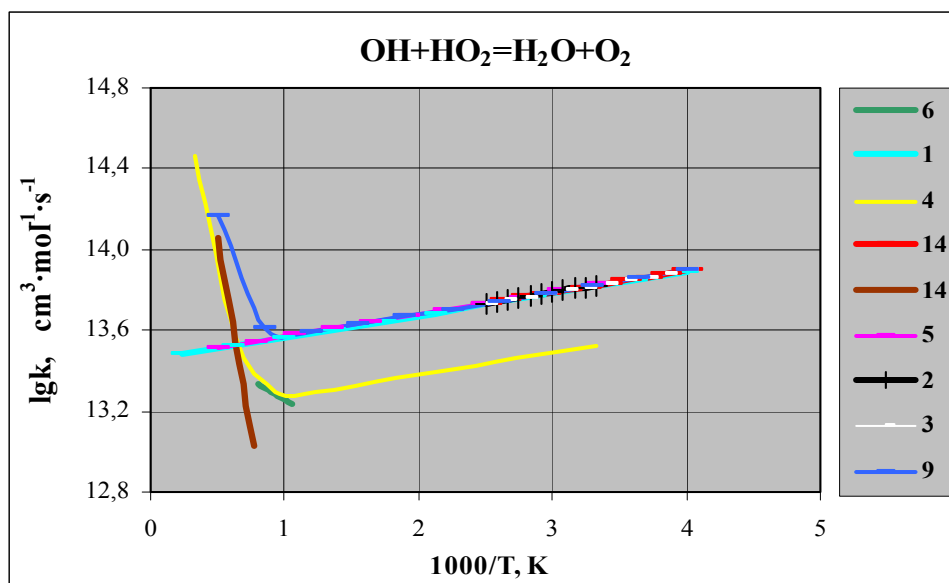


Рис.13

### 17. OH+O<sub>3</sub>→O<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>.

В [1] использована константа скорости из [27], взятая, в свою очередь, из отчета NBS 1975 года. Публикация [2] 2006 г. опирается на семь работ, из которых пять появились после 1975 года. Тем не менее, рекомендация [2] близка данным [27]. Работа [3] повторяет рекомендацию [2]. В таблице 1 приводится эта же рекомендация. Имеющиеся данные об обратной реакции крайне противоречивы.

### 18. O<sub>3</sub>+O→O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

Последние рекомендации 2006-го года NASA и UIPAC [2, 3] не изменились по сравнению с предыдущими, они совпадают и относятся к температурам ниже 400К. Эта же рекомендация была использована в [1] и приводится в таблице 1.

### 19. O<sub>3</sub>+H→OH+O<sub>2</sub>.

В рекомендациях [2] 2006 г. и в более ранних исследованиях анализируются 6 работ 1977-1993 гг. Рекомендация [2] приводится в таблице 1. Рекомендация [1] была получена статистической обработкой данных экспериментальных работ, приведенных в [11]. Рекомендации [1] и [2] практически совпадают.

### 20. HO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>→OH+O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

Авторы современных обзоров дают лишь низкотемпературные рекомендации для константы скорости рассматриваемой реакции. В базе [2] 2006 года отмечается рост энергии активации реакции с температурой и константа рекомендуется только для T=200-298 К. В обзоре [3] даётся близкое значение для 250-340 К. В [1] использовались практически те же первоисточники и экстраполяция константы до 1000К. В данной работе повторяется рекомендация [3].

### 21. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H→HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>.

Рекомендации работ [1, 5-10, 14] повторяют рекомендованное значение константы в [12, 15] (рис.14). Рекомендации [4, 13] при температурах 700-1000К близки константе из [12, 15], однако при комнатной температуре различие превышает порядок величины. В

механизме [4] дана новая аппроксимация рекомендованной в [13] константы скорости. В [4] она служит подгоночным параметром и отличается более сильной температурной зависимостью:  $k=1.21 \cdot 10^7 \cdot T^2 \cdot \exp(-2617/T)$  ( $\text{cm}^3/\text{mole} \cdot \text{s}$ ). Учитывая низкую достоверность имеющихся экспериментальных данных, выбрать предпочтительное значение константы затруднительно. В таблице 1 приведена рекомендация [12, 15].

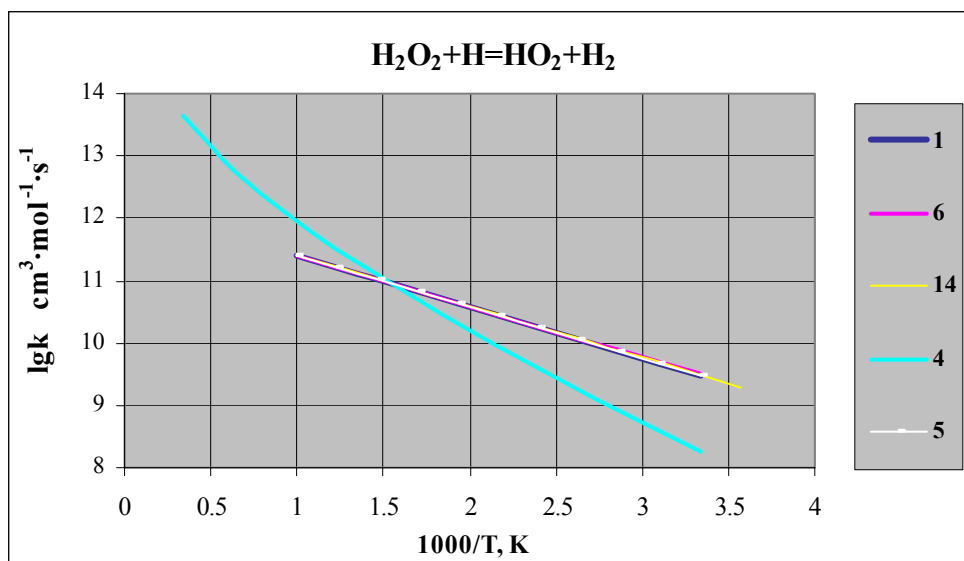


Рис.14

## 22. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ .

Константа скорости реакции в [1] была взята из работы 1986 г. [13]. Большинство последующих публикаций [2-5, 10, 14] (рис.15) приводят данные или только для низких температур ([2, 3]), или рекомендуют результат работы [48], представляющий константу скорости реакции в виде суммы двух экспонент в диапазоне температур  $T=550-1250\text{K}$  с минимумом в области  $700\text{K}$  ([4, 5, 10, 14]). В [14] отмечается, что при  $T < 550\text{K}$  константа скорости реакции начинает зависеть от давления окружающего газа. В [6, 9] приводятся несколько уточненные по сравнению с [48] данные работы 2002-го года [49], которые и даются в таблице 1.

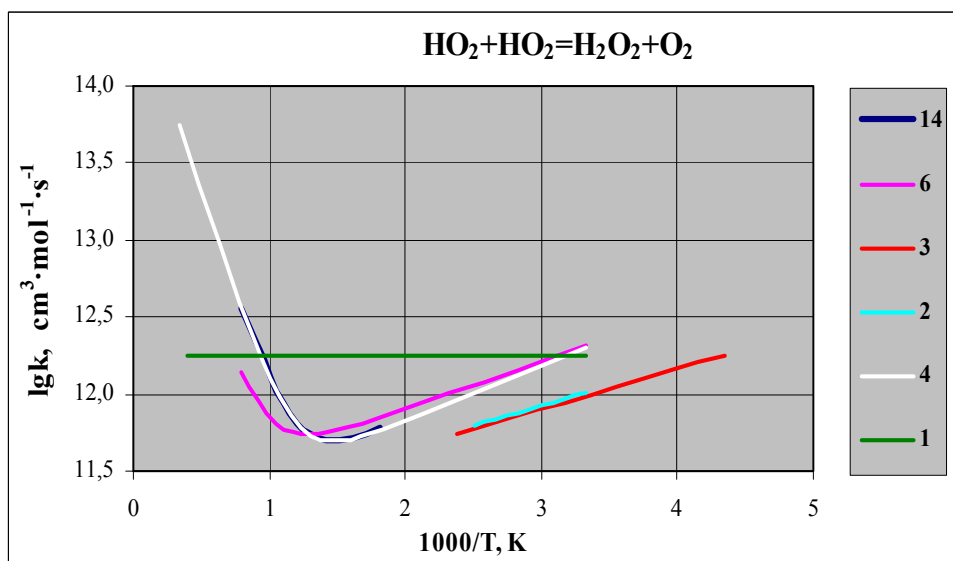


Рис.15



**23.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ .**

Рекомендация [13] при температурах 700-2000К вдвое меньше константы из [12] и практически совпадает с ней при комнатной температуре. Ранняя рекомендация [15] при температурах 700-2000К приблизительно втрое превышает рекомендацию [12]. Вместе с тем, все работы последнего времени [1, 4, 6-9, 14] повторяют значение константы из работы [12], и, в частности, авторы [15] также отказались от своей старой рекомендации и в [14] рекомендуют константу скорости из [12]. В связи с этим в настоящей работе мы также повторяем рекомендацию [12].

**24.  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ .**

Константа скорости реакции имеет ярко выраженный перегиб при температуре  $T \sim 800\text{K}$ . В перекрывающемся диапазоне температур низкотемпературные рекомендации [2, 3] ( $T=240-460\text{K}$ ) практически совпадают с рекомендациями других обзоров. Рекомендации [1, 5] являются попыткой описать единой экспоненциальной зависимостью как низкотемпературные, так и высокотемпературные данные, в результате чего при  $T > 1000\text{K}$  они идут существенно ниже экспериментальных данных. Заниженные по сравнению с экспериментом [50] значения константы при  $T > 1200\text{K}$  приводятся и в [7].

В рекомендациях [4, 6, 9, 14] приводится результат экспериментальной работы [50], представленный в виде суммы двух экспонент, где при  $T > 1000\text{K}$  начинает превалировать член с большей энергией активации. Рекомендованные в этих работах константа скорости приводится и в таблице 1 с оценкой величины погрешности из [14]:  $\Delta \lg k = \pm 0.2$  при  $T=240-800\text{K}$  и  $\Delta \lg k = \pm 0.5$  при  $T=800-1700\text{K}$  (рис.16).

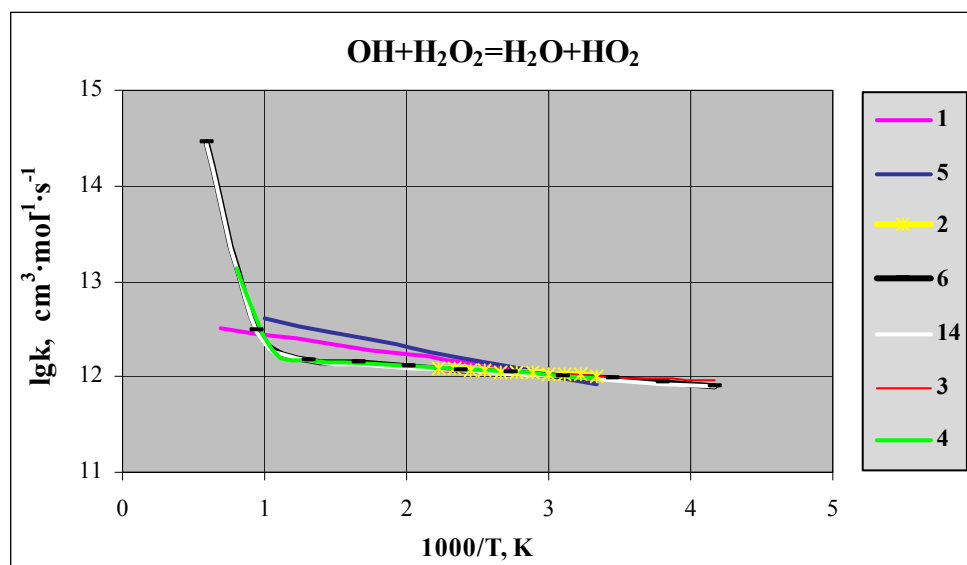


Рис.16

**25.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .** См. комментарий к реакции 26.

**26.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$ .**

В большинстве опубликованных моделей горения и баз данных считается, что реакция  $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  идет в основном по каналу (26). Однако, в [14] отмечается, что немногочисленные экспериментальные данные не позволяют оценить степень разветвления реакции по каналам (25) и (26). Рекомендованная в [14] суммарная константа скорости  $k = k_{25} + k_{26} = 8.4 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-2000/T)$  ( $\text{cm}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ) дана для области  $T=283-500\text{K}$ ,  $\Delta \lg k = \pm 0.3$ . Такое же или близкое выражение для константы скорости по каналу (26) приводится и в [1, 2, 3, 27]. При низких температурах до 500К эта величина близка рекомендации [4], взятой из работы [13] -  $k = 9.6 \cdot 10^6 \cdot T^2 \cdot \exp(-2000/T)$  ( $\text{cm}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ), но рекомендация [13] дана до 2500К (также только для канала (26)).

В работах [6-8] в диапазоне  $T=300-1000\text{K}$  рекомендуется использовать константу из [12]:  $k=2.8 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-3220/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ). Однако в опубликованной позднее работе [9] повторяется рекомендация работы [13] для  $T=300-2500\text{K}$ , та же величина константы приводится в таблице 1 (рис.17). Вместе с тем, в [14] отмечается, что имеющиеся данные позволяют лишь утверждать, что  $k_{26}/k > 0.2$ .

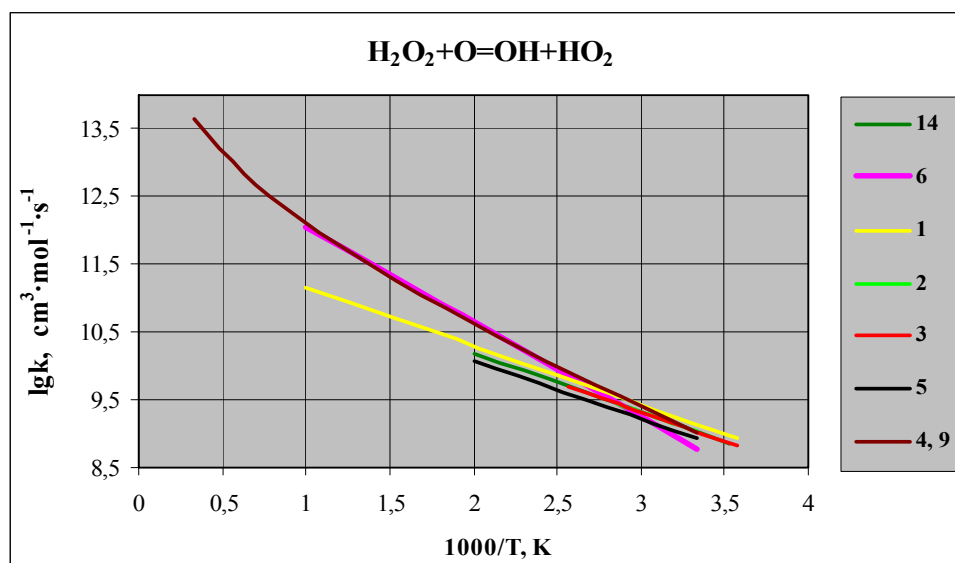


Рис.17

### 27. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ .

В работах [2-5, 13, 14] эта реакция не рассматривается. Авторы теоретического и экспериментального исследования [40] считают константу скорости этой реакции равной нулю. Автор работ [6, 9] в списке реакций, описывающих горение водорода, приводит константу скорости этой реакции по результатам теоретической работы [51] ( $k=2.04 \cdot 10^{12} \cdot T^{0.44} \cdot \exp(-39000/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ),  $T=298-1000\text{K}$ ), «лишь для полноты базы», поскольку она на 2-3 порядка меньше, чем константа скорости параллельно идущей реакции (8)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$ . Однако, на сайте [7] (обновленном в 2007 году) в механизме горения углеводородов тот же автор приводит значительно большее значение константы скорости этой реакции из работы 1966 года [52], полученное путем подгонки для описания сложного механизма горения:  $k=2.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-19628/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ),  $T=1400-2500\text{K}$  (рис.18).

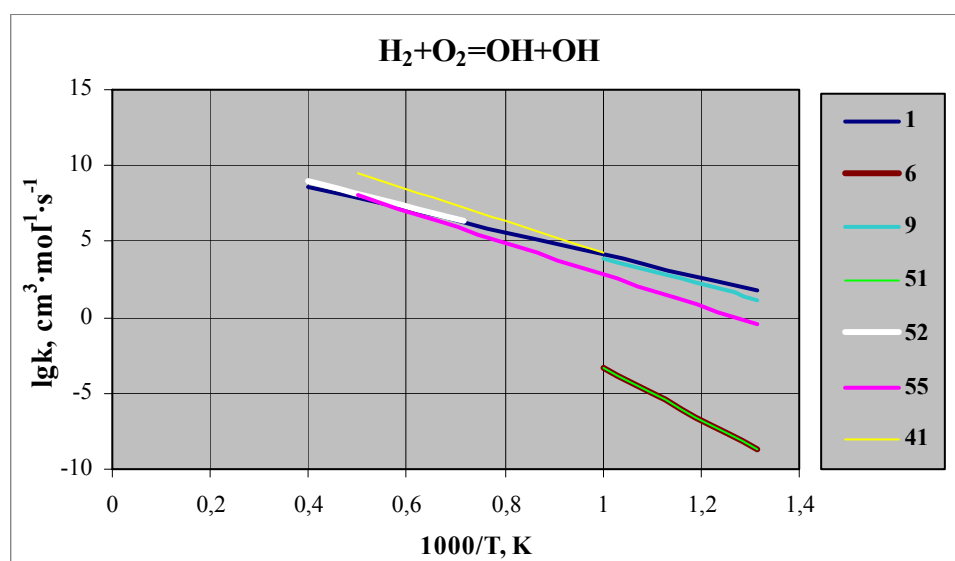


Рис.18

Авторы многих работ считают необходимым учитывать рассматриваемую реакцию с целью согласовать свои расчеты с имеющимися экспериментальными данными по временам задержки воспламенения, скорости распространения пламени и др., причем используемая при этом константа скорости реакции даже превышает константу скорости реакции (8)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$ . В работах [53, 54 и др.] используется константа скорости из работы 1971 года [55],  $k = 1.7 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-24044/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ). Еще большие значения константы приводятся в работах [41, 56, 57]. В частности, в работе [41] для согласования экспериментальных данных и результатов моделирования приводится величина константы скорости реакции  $k = 6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-24180/T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ), которая более, чем в 30 раз превышает величину константы из [55], и при  $T = 1000\text{K}$  на три порядка превышает константу скорости реакции (8)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$ . Почти такая же большая константа приводится в [57] со ссылкой на Н.Н. Семенова, со словами о том, что авторам не важно, по какому из двух каналов идет процесс зарождения цепи, «для нас существенной является только возможность использования величины константы, данной Н.Н. Семеновым».

Действительно, производство дополнительных активных центров в рассматриваемой реакции позволяет в расчетах ускорить процессы воспламенения и в ряде случаев добиться лучшего совпадения с экспериментом. Однако использование этой реакции противоречит указанным выше теоретическим и экспериментальным данным, она, по-видимому, не описывает реального процесса и ее применение, скорее всего, говорит о несовершенстве используемых кинетических механизмов.

Увеличение на порядок констант скоростей других реакций, дающих те же продукты ( $\text{H} + \text{NO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$ ,  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$ ), экспериментальные данные о которых бедны, не позволяет заменить реакцию (27), поскольку протекают на поздних стадиях процесса, т.е. не являются реакциями зарождения цепей. В таблице 1 дана константа скорости из работы [55].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в настоящей работе анализ опубликованных в последнее время баз данных, химических моделей горения и основных оригинальных работ, посвященных исследованию химических реакций в водородно-кислородных смесях, позволяет сделать вывод о том, что при описании механизма и констант скоростей ведущих реакций, определяющих процессы зарождения, продолжения и разветвления цепей и последующую кинетику горения, наблюдается определенный консенсус. Соответствующий список химических реакций и их наиболее достоверных, по мнению авторов, констант скоростей, описывающих процесс горения водорода, представлен в таблице 1.

Вместе с тем, авторы понимают, что представленная база данных неполна и несовершенна. В ней отсутствуют константы скоростей в переходной по давлению области и в пределе высоких давлений, что может быть существенным при описании кинетики многоатомных молекул. В таблице 1 отсутствуют реакции с участием возбужденных частиц  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{O}_2$ , роль которых интенсивно обсуждается в литературе в связи с задачей ускорения процесса воспламенения водорода. Существует и ряд других вопросов, не нашедших ответа в данной работе. В частности, в работе обсуждается реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$ , которая часто приводится в механизмах реакций горения с разными значениями константы скорости и используется для подгонки расчетов к экспериментальным данным, несмотря на то, что серьезных оснований для включения ее в модель горения не имеется. Во многих работах наблюдается различие между экспериментом и расчетом, если не учитывать эту реакцию, что свидетельствует о неполноте используемого реакционного механизма.

Возможно, альтернативный механизм, предложенный в работах [36, 43, 44], где реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$  не рассматривается, в состоянии решить проблему наработки активных центров в модели горения водорода. Главным отличием предлагаемого механизма от традиционных является рассмотрение реакции  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  не как элементарного процесса, а как брутто-процесса с образованием колебательно-возбужденного радикала  $\text{HO}_2(v)$ , обеспечивающего процесс разветвления цепей и неравновесное образование электронно-возбужденных частиц, в частности,  $\text{OH}^*$ . Благодаря такому подходу, авторы снимают ряд противоречий, существующих при использовании традиционных моделей горения, в частности, объясняют интенсивное образование электронно-возбужденного радикала  $\text{OH}(^2\Sigma^+)$  на ранних стадиях процесса горения.

Вместе с тем, для оценки адекватности предлагаемого подхода требуются дальнейшие экспериментальные исследования.

Table 1.

Механизм реакций в системе H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.
$$k = AT^n \exp(-E/T), (\text{cm}^3/\text{mol})^{m-1}/\text{s} \text{ (m - порядок реакции);}$$

величина  $\Delta \lg k$  - погрешность.

	Reaction	M	T, 10 <sup>3</sup> K	A	n	E, K	$\Delta \lg k$	Source
1	H <sub>2</sub> +M→H+H+M	H <sub>2</sub>	2.5-8	9.03·10 <sup>14</sup>	0	48350	0.5	[14]
		N <sub>2</sub>	0.6-2	4.6·10 <sup>19</sup>	-1.4	52530	0.7	[14]
		H <sub>2</sub> O	0.6-2	8.43·10 <sup>19</sup>	-1.1	52530	0.7	[14]
		Ar	2.5-8	2.23·10 <sup>14</sup>	0	48350	0.3	[10, 14]
-1	H+H+M→H <sub>2</sub> +M	H <sub>2</sub>	0.2-5	1.0·10 <sup>17</sup>	-0.6	0	0.5	[21]
		N <sub>2</sub>	0.3-2	5.4·10 <sup>18</sup>	-1.3	0	-	[6]
		H <sub>2</sub> O	0.3-2	1.0·10 <sup>19</sup>	-1	0	0.7	[21]
		H	0.3-5	3.2·10 <sup>15</sup>	0	0	0.5	[21]
		Ar	0.2-2.5	6.53·10 <sup>17</sup>	-1	0	0.5	[14, 15]
2	O <sub>2</sub> +M→O+O+M	O	2-8	3.5·10 <sup>25</sup>	-2.5	59380	0.3	[16]
		O <sub>2</sub>	2-10	9.8·10 <sup>24</sup>	-2.5	59380	0.3	[16]
		O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	2-5	1.2·10 <sup>19</sup>	-1	59380	1.0	[25]
		N <sub>2</sub>	3.0-8.0	1.8·10 <sup>18</sup>	-1	59380	-	[16]
		Ar	3-18	1.8·10 <sup>18</sup>	-1	59380	0.3	[16]
-2	O+O+M→O <sub>2</sub> +M	O <sub>2</sub>	0.3-5	8.0·10 <sup>17</sup>	-1	0	0.4	[6, 9]
		O	0.3-5	2.88·10 <sup>18</sup>	-1	0	0.3	[9]
		O <sub>3</sub>	0.3-4	3.7·10 <sup>14</sup>	0	-900	0.8	<sup>1</sup>
		N <sub>2</sub>	0.3-5.0	2.0·10 <sup>17</sup>	-1	0	0.5	[6, 9]
		H <sub>2</sub> O	0.3-4	3.57·10 <sup>14</sup>	0	-900	0.3	[5]
		Ar	0.3-5	1.0·10 <sup>17</sup>	-1	0	0.3	[9]
3	O <sub>3</sub> +M→O <sub>2</sub> +O+M	O <sub>2</sub>	0.3-3	1.54·10 <sup>14</sup>	0	11600	-	[25]
		O	0.2-1	2.48·10 <sup>15</sup>	0	11430	-	[25]
		O <sub>3</sub>	0.2-1	4.4·10 <sup>14</sup>	0	11600	0.2	[25]
		N <sub>2</sub>	0.2-1	4.4·10 <sup>14</sup>	0	11600	0.6	[16]
		Ar	0.2-1	2.48·10 <sup>14</sup>	0	11430	0.1	[16]
-3	O <sub>2</sub> +O+M→O <sub>3</sub> +M	O <sub>2</sub>	0.1-0.3	6·10 <sup>20</sup>	-2.6	0	0.1	[3]
		O	0.2-0.4	7.2·10 <sup>19</sup>	-1.9	0	-	[25]
		O <sub>3</sub>	0.2-1	4.97·10 <sup>19</sup>	-1.9	0	-	[25]
		N <sub>2</sub>	0.1-0.3	5.6·10 <sup>20</sup>	-2.6	0	0.1	[3]
		Ar	0.2-0.37	7.2·10 <sup>18</sup>	-1.9	0	0.1	[18]
4	O+H+M→OH+M	H <sub>2</sub>	2.95-3.7	2.0·10 <sup>19</sup>	-1	0	-	[6, 34]
		O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	2.95-3.7	1.35·10 <sup>19</sup>	-1	0	-	[6, 34]
		H <sub>2</sub> O	2.95-3.7	1.1·10 <sup>20</sup>	-1	0	0.5	<sup>1</sup>
		Ar	2.95-3.7	6.75·10 <sup>18</sup>	-1	0	0.5	[34, 35]
5	H <sub>2</sub> O+M=H+OH+M	O <sub>2</sub>	2.0-6.0	3.5·10 <sup>15</sup>	0	52920	-	[1]
		N <sub>2</sub>	2.0-4.0	3.5·10 <sup>15</sup>	0	52920	0.5	[15]
		H <sub>2</sub> O	2.0-6.0	2.26·10 <sup>16</sup>	0	52920	0.2	[15]
		Ar	2.0-6.0	1.35·10 <sup>15</sup>	0	52920	0.3	[14]
-5	H+OH+M→H <sub>2</sub> O+M	H <sub>2</sub>	0.3-3.0	1.61·10 <sup>22</sup>	-2	0	0.5	[4]
		N <sub>2</sub>	0.3-3.0	2.2·10 <sup>22</sup>	-2	0	0.5	[15]
		OH	1.74-1.9	8.34·10 <sup>15</sup>	0	0	-	[37]
		H <sub>2</sub> O	0.3-3	1.4·10 <sup>23</sup>	-2	0	0.5	[15]
		Ar	0.3-3	8.34·10 <sup>21</sup>	-2	0	0.3	[15]
6	H+O <sub>2</sub> +M→HO <sub>2</sub> +M	H <sub>2</sub>	0.3-2	8.55·10 <sup>19</sup>	-1.4	0	0.5	[9]
		O <sub>2</sub>	0.3-0.7	5.69·10 <sup>18</sup>	-1.094	0	0.11	[9,39]
		N <sub>2</sub>	0.3-2	2.65·10 <sup>19</sup>	-1.3	0	0.1-0.2	[14]
		H <sub>2</sub> O	0.3-2	3.63·10 <sup>19</sup>	-1.0	0	0.1-0.3	[14]
		Ar	0.3-2	6.9·10 <sup>18</sup>	-1.2	0	0.1-0.2	[14]
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M→OH+OH+M	Ar	1-1.5	2.29·10 <sup>16</sup>	0	21960	0.2	[9,14]

		N <sub>2</sub>	0.7-1.5	1.21·10 <sup>17</sup>	0	22900	0.2	[15]
-7	OH+OH+M=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M	N <sub>2</sub>	0.25-1.4	2.38·10 <sup>19</sup>	-0.8	0	0.4	[9]
8	H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →H+HO <sub>2</sub>		0.4-2.3	7.4·10 <sup>5</sup>	2.43	26926	0.3-0.5	[40]
-8	HO <sub>2</sub> +H→H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		0.25-1	1.05·10 <sup>14</sup>	0	1030	0.3	[9,14]
9	HO <sub>2</sub> +H→H <sub>2</sub> O+O		0.3-1	3.0·10 <sup>13</sup>	0	866	0.3	[17]
10	H <sub>2</sub> +OH→H+H <sub>2</sub> O		0.25-2.5	2.17·10 <sup>8</sup>	1.52	1740	0.1-0.3	[9, 14]
-10	H <sub>2</sub> O+H→H <sub>2</sub> +OH		0.8-2.5	4.52·10 <sup>8</sup>	1.6	9030	0.2	[14]
11	OH+OH→H <sub>2</sub> O+O		0.25-2.4	3.35·10 <sup>4</sup>	2.42	-970	0.15	[9, 14]
12	O <sub>2</sub> +H→OH+O		0.8-3.5	2.06·10 <sup>14</sup>	-0.097	7560	0.1-0.2	[9, 14]
-12	OH+O→H+O <sub>2</sub>		0.25-3	1.21·10 <sup>14</sup>	-0.352	-113	0.2	[14]
13	H <sub>2</sub> +O→OH+H		0.3-2.5	5.1·10 <sup>4</sup>	2.67	3165	0.2	[10, 45]
14	HO <sub>2</sub> +O→OH+O <sub>2</sub>		0.22-1	1.63·10 <sup>13</sup>	0	-224	0.1-0.5	[14]
15	HO <sub>2</sub> +H→OH+OH		0.25-1	4.46·10 <sup>14</sup>	0	700	0.15	[14]
16	OH+HO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>		0.25-2	2.9·10 <sup>13</sup>	0	-250	0.2	[9, 14]
			+	9.3·10 <sup>15</sup>	0	8810	0.5	<sup>2</sup>
17	OH+O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>		0.2-0.45	1.03·10 <sup>12</sup>	0	940	-	[2]
18	O <sub>3</sub> +O→O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		0.2-0.4	4.82·10 <sup>12</sup>	0	2060	0.3	[2, 3]
19	O <sub>3</sub> +H→OH+O <sub>2</sub>		0.2-0.4	8.44·10 <sup>13</sup>	0	470	0.7	[2]
20	HO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> →OH+O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		0.25-0.34	5.85·10 <sup>4</sup>	4.57	-693	-	[3]
21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H→HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		0.3-1	1.69·10 <sup>12</sup>	0	1890	0.5	[12, 15]
22	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		0.3-1.25	1.03·10 <sup>14</sup>	0	5556	0.4	[9, 49]
			+	1.94·10 <sup>11</sup>	0	-709		<sup>2</sup>
23	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H→H <sub>2</sub> O+OH		0.3-1	1.02·10 <sup>13</sup>	0	1800	0.3	[12]
24	OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>		0.24-1.7	1.93·10 <sup>12</sup>	0	215	0.2	[9, 14, 50]
			+	1.70·10 <sup>18</sup>	0	14800	0.5	<sup>2</sup>
25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O→H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>							[13] <sup>3</sup>
26	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O→OH+HO <sub>2</sub>		0.3-2.5	9.6·10 <sup>6</sup>	2	2000	0.5	[13]
27	H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> →OH+OH		0.5-2.2	1.7·10 <sup>13</sup>	0	24044	-	[55]

<sup>1</sup> Использованы эффективности партнеров по столкновению, предложенные во Введении.

<sup>2</sup> Константа скорости представлена в виде суммы:  $k = A_1 T^{n_1} \exp(-E_1/T) + A_2 T^{n_2} \exp(-E_2/T)$

<sup>3</sup> Константа скорости обычно приводится для реакции (26).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ibraguimova L.B., Smekhov G.D., Shatalov O.P. Recommended rate constants of chemical reactions in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture with electronically excited species O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ), O(<sup>1</sup>D), OH(<sup>2</sup>Σ) involved. 2003. <http://www.chemphys.edu.ru/>
2. Sander S.P., Friedl R.R., Golden D.M. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation number 15. // JPL Publication 06-2, July 10, 2006. NASA. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
3. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC Web Version February 2006. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997, V.26. P.1329-1499.
4. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., et al. Berkeley University of California, Gas Research Institute, GRI-Mech 3.0. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
5. Hughes K.J., Turanyi T., Pilling M.J. The Leeds methane oxidation mechanism. 2001. Version 1.5. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/methane.htm>
6. Konnov A.A. Refinement of the kinetic mechanism of hydrogen combustion. // Химическая физика. 2004. Т.23. № 8. С. 5-18.
7. Konnov A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5.

- Updated Aug.31, 2007. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>, 2000.
8. Konnov A.A. Detailed reaction mechanism of hydrogen combustion 2004. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>, 2000.
  9. Konnov A.A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Combustion and flame*. 2008. V.152. P. 507-528.
  10. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling. // *Combustion and flame*. 1994. V.98. P.59-79.
  11. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. - NIST. Gaithersburg. MD. USA.
  12. Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system. // *Combustion chemistry*. Ed. by W.C. Gardiner. Pub. Springer-Verlag. NY. 1984. Перевод: Ю. Варнатц. Константы скорости реакций с участием частиц, содержащих атомы С, Н и О. В сб.: Химия горения. Под ред. У. Гардинера мл. М.: Мир. 1988. С. 209-314.
  13. Tsang W., Hampson R.F. Chemical kinetic data for combustion chemistry. P.I. methane and related compounds. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1986. V.15. No 3. P.1087-1279.
  14. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling: Supplement II. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V.34. N.8. Pp.757-1397.
  15. Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol.1. Homogeneous gas phase reactions of the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system. London. Butterworths. 1972. 433 p.
  16. Baulch D.L., Drysdale D.D., Duxbury J., Grant S.J. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol.3. Homogeneous gas phase reactions of the O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system and the CO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system, and sulfur-containing species. London. Butterworths. 1976. 595 p.
  17. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic data for combustion modelling. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. V.21. P.411-736.
  18. Baulch D.L, Cox R.A., Crutzen P.J. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement 1. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. V.11. No 2. P. 327-496.
  19. Baulch D.L, Cox R.A., Hampson Jr. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement II. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. V.13. No 4. P.1259-1380.
  20. Johnston H.S. Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species. NBS-NSRDS 20. Nat. Bur. Stand., Washington. D.C., 1968.
  21. Cohen N., Westberg K.R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature chemical reactions. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1983. V.12. No.3. P. 531-590.
  22. Frenklach M., Wang H. and Rabinowitz M. J., «Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method—combustion of methane.» *Progress in Energy and Combustion Science*. 1992. V. 18. Pp.47-73.
  23. Jerig L., Thielen K., Roth P. High-temperature dissociation of oxygen diluted in argon or nitrogen. // *AJAA J*. 1990. V.29. No 7. P.1136-1139.
  24. Naudet V., Abid S., Paillard C.E. A high temperature chemical kinetics study of the O<sub>2</sub> dissociation and the O atoms recombination by ARAS. // *J. Chem. Phys*. 1999. V. 96. P. 1123-1145.
  25. Макаров В.Н., Шаталов О.П. Газодинамический генератор озона. // *Механика жидкости и газа*. 1994. № 6. С.139-148.
  26. Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П., Мукосеев Ю.К., Шаталов О.П. Рекомендуемые данных о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O. // *Химия плазмы. Сб. статей. Вып. 14. Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат. 1987. 296 с.*
  27. Dougherty E.P., Rabirz H. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion. // *J. Chem. Phys*. 1980. V.72. No.12. P. 6571-6586.
  28. Center R.F., Kung R.T.V. Shock tube study of the thermal decomposition of O<sub>3</sub> from 1000 to 3000 K. // *J. Chem. Phys*. 1975. V. 62. No 3. P. 802-807.
  29. Заслонко И.С., Попов Ю.П. О высокотемпературном распаде озона. // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. № 1. С. 11-16
  30. Heimerl J.M., Coffee T.P. The unimolecular ozone decomposition reaction. // *Combust. and flame*. 1979. V.35. No 2. P. 117-123.
  31. Лунин Б.С., Куричева О.В., Житнев Ю.Н. Определение параметров Аррениуса реакции термического разложения озона, инициированной излучением импульсного инфракрасного лазера. // *Журн. физ. химии*. 1986. Т. 60. № 8. С.2050 - 2053.

32. Лунин Б.С., Тимофеев В.В., Житнев Ю.Н. Импульсный пиролиз озона, сенсibilизированный колебательно-возбужденными SF<sub>6</sub> // Тез. докл. 12-й Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Москва. 1985. С. 665-666.
33. Koike T. Shock-tube studies of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction at temperatures above 3000K through OH(<sup>2</sup>Σ) emission observation. // Memoirs of National Defence Academy, Japan. 1994. V. 33. No 2. P. 45-50.
34. Javoy S., Naudet V., Abis S., Paillard C.E. Elementary rate constants of interest in H<sub>2</sub> supersonic combustion by ARAS. // AIAA Paper 2002-5246. 2002. 9 pp.
35. Javoy S., Naudet V., Abis S., Paillard C.E. Elementary rate constants of interest in H<sub>2</sub> supersonic combustion chemistry. // Experimental Thermal and Fluid Science. 2003. V. 27. P.371-377.
36. Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L. Hydrogen-oxygen reactions behind shock waves assisted by OH\*(<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) formation. // Chem. Phys. Let. 2003. V.375. P. 413-418.
37. Davis, M.G.; McGregor, W.K.; Mason, A.A. OH Chemiluminescent Radiation from Lean Hydrogen-Oxygen Flames. // J. Chem. Phys. 1974.V. 61. P.1352.
38. Troe J. Detailed modeling of the temperature and pressure dependence of the reaction O<sub>2</sub>+H(+M)→HO<sub>2</sub>(+M). // Proc. of the Combust Institute. 2000. V. 28. P. 1463-1469.
39. Michael J.V., Su M.C., Sutherland J.W., Carroll J.J., Wagner A.F. Rate constant for O<sub>2</sub>+H+M→HO<sub>2</sub>+M in seven bath gases. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 5297-5313.
40. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B. and Wagner A.F. Initiation in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: rate constants for H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→H+HO<sub>2</sub> at high temperature. // Proceedings of the Combust. Inst. 2000. V.28. P. 1471-1478.
41. Попов Н.А. Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей. // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 2. С. 296-315.
42. Wooldridge M.S., Hanson R.K., Bowman C.T. A shock tube study of the OH+OH→H<sub>2</sub>O+O. // Intern. J. Chem. Kinet. 1994. V.26. № 4. P.389-401.
43. Скребков О.В., Каркач С.П., Иванова А.Н., Костенко С.С. Колебательная неравновесность радикала HO<sub>2</sub> в реакции водорода с кислородом за ударной волной: 1000<T<1200 К. - Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. <http://www.chemphys.edu.ru/>
44. Скребков О.В., Мягков Ю.П., Каркач С.П. и др. Механизм образования возбужденного радикала OH(<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) при воспламенении ударной волной разбавленной смеси H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. // ДАН. 2002. Т.383. № 6. С. 1-4.
45. Sutherland, J.W., Michael, J.V., Pirraglia, A.N., Nesbitt, F.L., Klemm, R.B. (1986) Rate constant for the reaction of O(<sup>3</sup>P) with H<sub>2</sub> by the flash photolysis-shock tube and flash photolysis-resonance fluorescence techniques; 504K<T<2495K. // Twenty-First Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh. 1988. P. 929.
46. Natarajan, K., and Roth, P. (1987) High temperature rate coefficient for the reaction of O(<sup>3</sup>P) with H<sub>2</sub> obtained by the resonance absorption of O and H atoms. // Combust. Flame. 1987. V.70. № 3. P. 267-280.
47. Keyser L.F. Kinetics of the reaction OH+HO<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> from 254 to 382 K. // J. Phys. Chem. 1988. V.92. P.1193 - 1200.
48. Hippler H., Troe J., Willner J. Shock wave study of the reaction HO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>: confirmation of a rate constant minimum near 700 K. // J. Chem. Phys. 1990. V.93. No 3. P.1755-1760.
49. Kappel Ch., Luther K., Troe J. Shock wave study of the unimolecular dissociation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in its falloff range and of its secondary reactions. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 4392-4398. (Цит. по [6]).
50. Hippler H., Neunauber H., Troe J. Shock wave studies of the reaction HO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+HO<sub>2</sub> and HO+HO<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> behind 930 and 1680 K. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 3510-3516.
51. Karkach S.P., OsheroV V.I. Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> potential surface. // J. Chem. Phys.1999. V.110. P. 11918-11927.
52. Ripley D.L, Gardiner W.C. Jr. Shock tube study of the hydrogen-oxygen reaction. II. Role of exchange initiation. // J. Chem. Phys. 1966. V.44. P.2285-2296.
53. Davidenko D.M., Gökalp I., Dufour E. and Magre P., Systematic numerical study of the supersonic combustion in an experimental combustion chamber // AIAA Paper 2006-791 (2006).
54. Davidenko D.M., Gökalp I., Kudryavtsev A.N. Numerical simulation of the continuous rotating hydrogen-oxygen detonation with a detailed chemical mechanism. // CD Proceedings of the West-East high speed flow field conference. 19-22, November 2007. Moscow, Russia. Section 6. 12 pp.



55. Jachimovski C.J., Houghton W.M Shock tube study of the initiation process in the hydrogen-oxygen reaction. // *Combust and flame*. 1971. V.17. P.25-30.
56. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси  $H_2$  + воздух за ударными волнами. // *ТВТ*. 1993. Т.31. № 2. С.292.
57. Воеводский В.В., Солоухин Р.И. О механизме и пределах цепного воспламенения водорода с кислородом в ударных волнах. // *ДАН СССР*. 1964. Т.154. № 6. С.1425-1428.

Статья поступила в редакцию 27 мая 2009 г.