

# Procedure for Processing Experimental Kinetic Curves to Determine the Rate Constants of Gas-Phase Chemical Reactions

M. F. Danilov

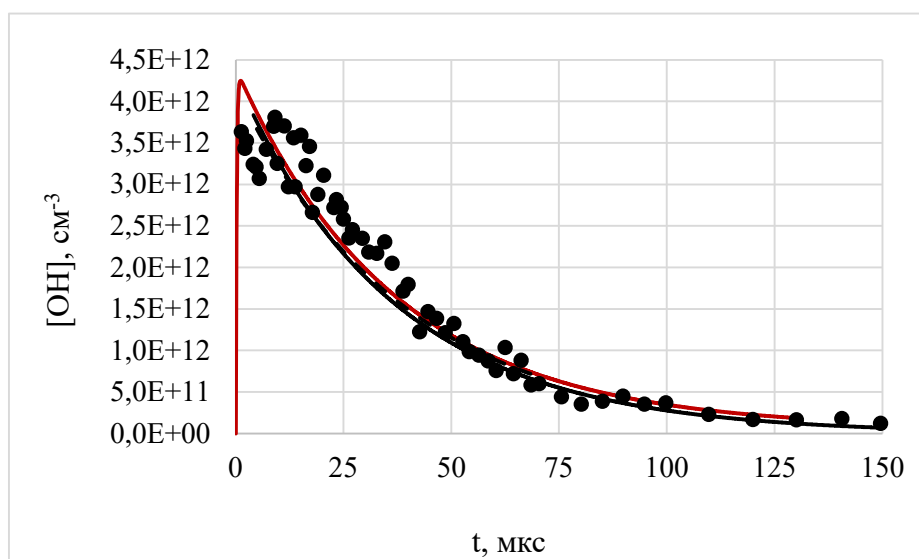
*Research Institute for Optoelectronic Instrument Engineering,  
Sosnovy Bor, Leningrad Oblast, 188540, Russia*

[danilovmf@nioep.ru](mailto:danilovmf@nioep.ru)

## Abstract

The article considers current issues of constructing a model for the process of measuring the rate constants of gas-phase chemical reactions, including the coordination of experimental conditions and initial data for the system of kinetic equations, constructing analytical models of kinetic curves, and estimating the rate constants of the reaction under study and secondary processes. Using the example of one of the important chemical reactions  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ , the combustion mechanism of a mixture of hydrogen with oxygen, the problem of choosing the optimal method for processing experimental kinetic curves is solved. The optimization criterion is obtaining a more complete volume of information on the rate constants of both primary and secondary processes, as well as meeting the requirements for the convergence of the results of the iterative process of determining the rate constants for different experimental conditions for obtaining kinetic curves and the same conditions that determine the measured value. To estimate the value of the rate constants of secondary processes, the principle of "invariance of the measured value" is used, which states that under conditions of constancy of the measured value, the method for determining it should ensure a minimum range of variation in its values. In the process of constructing the model and its optimization, changes in the values of the rate constants for 4 processes of the basic set (58 reactions) at a temperature of  $T = 298 \text{ K}$  for experimental conditions when the source of hydroxyl OH is molecular hydrogen were recorded.

Keywords: gas-phase chemical reactions, kinetic curves and models, rate constants, secondary processes.



Kinetic curve and simulation results

УДК 541.126:127; 544.3

# Процедура обработки экспериментальных кинетических кривых для определения констант скорости газофазных химических реакций

М. Ф. Данилов

*Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения,  
Россия, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540*

[danilovmf@nioep.ru](mailto:danilovmf@nioep.ru)

## Аннотация

Рассматриваются актуальные вопросы построения модели процесса измерения констант скорости газофазных химических реакций, включающие согласование условий эксперимента и исходных данных для системы кинетических уравнений, построение аналитических моделей кинетических кривых, оценку констант скорости исследуемой реакции и вторичных процессов. На примере одной из важных химических реакций  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  механизма горения смеси водорода с кислородом решается задача выбора оптимального способа обработки экспериментальных кинетических кривых. Критерием оптимизации служит получение более полного объема информации по константам скорости, как основных, так и вторичных процессов, а также выполнение требований по сходимости результатов итерационного процесса определения констант скорости для различных экспериментальных условий получения кинетических кривых и одинаковых условий, определяющих измеряемую величину. Для оценки величины констант скорости вторичных процессов используется принцип «инвариантности измеряемой величины», утверждающий, что в условиях постоянства измеряемой величины способ ее определения должен обеспечивать минимальный размах вариации ее значений. В процессе построения модели и ее оптимизации зафиксированы изменения значений констант скорости для 4 процессов базового набора (58 реакций) при температуре  $T = 298$  К для экспериментальных условий, когда источником гидроксила  $\text{OH}$  служит молекулярный водород.

Ключевые слова: газофазные химические реакции, кинетические кривые и модели, константы скорости, вторичные процессы.

## 1. Введение

Задача определения достоверных значений констант скорости химических реакций актуальна во многих областях физико-химической кинетики. Важной особенностью задачи является тот факт, что значения констант скорости одних и тех же реакций изменяются от механизма к механизму [1–3]. Получаемые таким образом константы скорости можно рассматривать только, как тесно связанный набор параметров конкретной модели, но не как значения, в равной степени применимые и к другим детальным кинетическим механизмам. Другими словами, при переходе от одного механизма к другому, отсутствует сходимость результатов определения константы скорости исследуемой реакции к одному значению с повышением их точности.

Источником первичной информации о величине констант скорости химических реакций являются экспериментальные данные, содержащиеся в кинетических кривых [4]. В процессе

определения значений констант скорости широко применяются методы статистической обработки данных и методы математического моделирования кинетических систем [5], решается ряд связанных между собой задач структурно-параметрической идентификации. К ним относятся согласование условий эксперимента и исходных данных для системы кинетических уравнений, используемых для тестирования полученных результатов, определение уравнения кинетической кривой и его параметров.

Цель настоящей работы состоит в выборе оптимального способа обработки экспериментальных кинетических кривых, обеспечивающего получение более полного объема информации по константам скорости, как основных, так и вторичных процессов. Решаются задачи по согласованию условий эксперимента и параметров кинетической модели, оценке влияния начальных концентраций реагентов на состав значимых вторичных процессов, сходимости итерационной процедуры определения констант скорости для различных условий эксперимента.

## 2. Обзор литературы

Обычно, значения констант скорости химических реакций подбирают, используя для этого кинетические кривые – графики зависимостей концентрации реагирующего вещества или продукта реакции от времени [4], минимизируя при этом рассогласование опытных и расчетных данных [5, 6]. Оптимальное проведение кривых через экспериментальные точки относится к регрессионному анализу, который называют также методом наименьших квадратов (МНК), так как решение этой задачи, как правило [7], достигается путем минимизации суммы квадратов отклонений точек от искомой кривой.

Наиболее распространенными в статистической практике являются параметрические регрессионные схемы [8], когда в качестве класса допустимых решений выбирается некоторое параметрическое семейство функций. При этом подчеркивается, что этап исследования, посвященный выбору общего вида функции регрессии, бесспорно, является ключевым и одним из самых сложных, так как не существует системы стандартных рекомендаций и методов, которые образовывали бы строгую теоретическую базу для его наиболее эффективной реализации.

Разработанные методы определения констант реакций [6, 9] основаны на аналитических решениях уравнений кинетики [10, 11], получение которых возможно только в ряде простейших случаев, когда учитывается ограниченное число реакций, идущих одновременно. В последние два десятилетия для компенсации систематических эффектов, связанных с неполным учетом вторичных процессов, стали активно применяться численные методы, см., например, [12–16].

Для измерения константы скорости экзотермической реакции



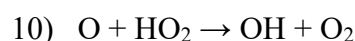
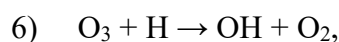
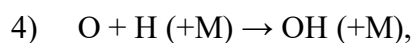
в области низких температур использовали фотолиз озона в азоте при давлении 40 Торр с небольшим количеством воды или водорода [12, 13]. Здесь и далее применяется способ нумерации реакций, предложенный в [15].

Константа скорости определялась анализом значений скорости распада ОН. При этом вторичные процессы учитывались количественно, и окончательно значение константы было определено кинетическим моделированием распада ОН с учетом небольшого числа вторичных процессов, к которым чувствителен распад ОН, установленным в соответствии с анализом чувствительности. Были выполнены прогоны моделирования для согласования результатов расчета с экспериментальными данными путем изменения константы скорости исследуемой реакции. При построении модели кинетических процессов в [12, 13] основное внимание уделялось колебательной кинетике ОН, в то время как, в [16] упор был сделан на более полный учет вторичных процессов.

В процессе валидации математической модели химической кинетики определяющую роль играет ее целевое назначение, от которого, в частности, зависят критерии отбора реакций

для включения в кинетическую модель [5]. Отметим, что набор реакций, использованных для моделирования и уточнения константы реакции в [12, 13], предназначен для исследований химических процессов в атмосфере, связанных с проблемой озонового слоя [17, 18]. Специальные меры для адаптации используемой кинетической модели к решению задачи определения константы скорости исследуемой реакции в [12, 13] не применялись. Для решения этой задачи и формирования модели измерительного процесса в [15, 16] предлагается следовать принципу «необходимой и достаточной избыточности», когда относительные вклады реакций не оцениваются априори на основе ограниченного числа «ведущих процессов», а рассчитываются автоматически с учетом всего множества реакций из базового набора.

Численное исследование [16] кинетических процессов для исходных данных, максимально приближенных к условиям эксперимента [12], показало, что у реакции 2) отсутствуют сколько-нибудь значимые аналоги среди реакций прямого действия, превышающие константу скорости. Среди реакций обратного действия, которые ведут к регенерации ОН и уменьшают истинное значение константы скорости, следует выделить следующие три реакции, которые оказывают заметное влияние на скорость изменения концентрации ОН



Из этих реакций при математическом моделировании в [12] учитывалась только реакция 6). Между тем, в середине временного интервала наблюдения ( $5 \text{ мкс} < t < 80 \text{ мкс}$ ) суммарная скорость реакций 4) и 10) составляет не менее 35 % [16] от скорости вторичной реакции 6), включенной в модель [12].

При обработке кинетических кривых в [12, 13] используется эмпирическое правило, состоящее в том, что для определения константы скорости используется ограниченный участок кривой в области в  $(20 \div 80) \%$  от максимального значения концентрации ОН. На этом участке кинетическая кривая аппроксимируется экспонентой, в показатель которой входит постоянная времени затухания  $\approx 16 \text{ мкс}$  [12], через которую было получено значение константы скорости, равное  $3.17 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . В [12] отмечалось также, что аппроксимация NASA строилась на всем участке кинетической кривой и при этом было получено значение константы скорости, равное  $3.29 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [19].

Особенность представленного в [12] набора экспериментальных данных заключается в том, что первые три точки на временном интервале от 4 до 8 мкс резко выделяются из общего ряда из-за влияния паразитной лазерной засветки. Поэтому в [16] при оценке суммы квадратов отклонений для этих точек вводились весовые коэффициенты. В первом случае значения коэффициентов были равны 0.2, а во втором - нулю, т.е. первые три точки в расчет не принимались. Были получены два значения константы скорости:  $k_{21} \approx 2.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и  $3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  для первого и второго вариантов соответственно. Выбор был сделан в пользу второго варианта, так как он лучше согласуется с условиями эксперимента и результатами [12].

В [16] для аппроксимации кинетической кривой использовалась сумма экспонент, которая затем применялась для расчета скорости и определения константы реакции через операцию дифференцирования на основе полученного аналитического выражения. Расчетное значение константы  $3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и значение константы [12] оказались весьма близкими, хотя способы определения констант существенно отличались, что косвенным образом свидетельствует об адекватности модели измерительного процесса [16] условиям эксперимента.

Применяемые критерии (целевые функции) при решении задач регрессионного анализа в области кинетики химических реакций весьма разнообразны [5]. Иногда в МНК применяют нормированную сумму квадратов отклонений. При этом в качестве весов берут обратные значения дисперсий, обусловленных погрешностью эксперимента, или используют обратные значения опытных величин, возведенные в квадрат. Находит применение и критерий, согласно

которому минимизируется сумма квадратов отклонений логарифмов, предлагается также определять константы из условия достижения минимума коэффициента множественной корреляции и др. В связи с этим «возникает естественный вопрос, не приведет ли пользование разными критериями к разным значениям констант?».

Для того чтобы выбрать наилучший критерий, нужно решить, какие свойства констант скоростей считать оптимальными. Естественно потребовать, чтобы оценки величины констант были несмещенными (математическое ожидание кинетических параметров должно быть равно их истинным значениям) и достаточными, когда оценка параметра включает всю информацию относительно этого параметра [5].

Очень часто, когда константы скорости используются в процессе валидации для подгонки результатов моделирования к значениям газодинамических параметров конкретного технического устройства [1–3], не соблюдается требование «инвариантности измеряемой величины» [16] и требование сходимости результатов определения константы скорости исследуемой реакции к одному значению с повышением их точности. В условиях постоянства измеряемой величины способ ее определения должен обеспечивать минимальный размах вариации ее значений. В свою очередь, существование таких условий в кинетике газофазных химических реакций следует, в частности, из принципа «независимости простых химических реакций» [6]. В соответствии с ним каждая из простых реакций протекает по таким же кинетическим законам и с той же скоростью, как и при наличии или в отсутствие других реакций.

Таким образом, если сама измеряемая величина имеет единственное значение, то задача определения этой величины может не иметь единственного решения [16]. Во-первых, это определяется ограниченностью времени эксперимента и недостаточностью разрешения по времени экспериментальных методик [4], а во-вторых, это связано с неопределенностью механизмов и констант скоростей реакций, входящих в состав кинетической модели процесса измерения.

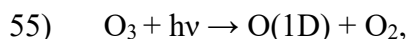
Задачи, не имеющие единственного решения, относятся к классу некорректных [20]. К ним принадлежит большое число прикладных задач, в том числе задач математической обработки (интерпретации) результатов измерений в физических экспериментах. Во многих случаях физические задачи приводят к задачам определения коэффициентов дифференциальных уравнений (обыкновенных или в частных производных) по некоторым известным функционалам от их решений. При этом класс возможных решений, сопоставимых по точности с исходными данными, может быть достаточно широк и среди них могут быть такие, которые сильно отличаются друг от друга. Поэтому не все возможные элементы этого класса можно рассматривать в качестве приближенного решения поставленной задачи.

Необходим принцип отбора решений, требующий использования дополнительной информации количественного или качественного характера, позволяющей сузить класс возможных решений. Для этого разработан ряд методов. К ним, в первую очередь, относятся методы подбора, квазирешения, замены исходного уравнения близким ему, метод квазиобращения и метод регуляризации [20]. Среди перечисленных выделим метод подбора, который имеет широкое практическое применение и состоит в том, что для элементов некоторого заранее заданного подкласса возможных решений решается прямая задача. В качестве приближенного решения выбирается такое, на котором расхождение с исходными экспериментальными данными является минимальным.

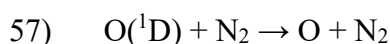
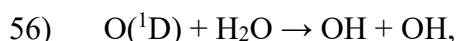
При решении задачи построения кинетических моделей измерения констант скорости газофазных химических реакций и методов обработки экспериментальных кинетических кривых необходимо учитывать представленные выше особенности задачи и требования, в частности, использовать максимум информации, содержащейся в экспериментальных данных, и обеспечивать сходимость итерационных процедур определения констант скорости, как основных, так и вторичных процессов с повышением точности их значений.

### 3. Кинетическая модель для определения констант скорости

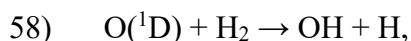
В [16] рассматривались вопросы построения модели процесса измерения константы скорости реакции (21). В качестве математической основы для модели была выбрана система обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций 11 химических компонентов. Модель измерительного процесса создавалась с использованием базового набора, включающего 57 реакций, с учетом этапа подготовки измерения, который представлен реакцией фотолиза озона излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм [12]



а также реакциями наработки реагентов OH и O



При исследовании реакции (21) в температурном диапазоне 136 ÷ 377 К [13] источником гидроксила OH вместо воды служил молекулярный водород



так как использовать пары воды при низких температурах было невозможно из-за ее замерзания. Экспериментальные кинетические кривые в [13] представлены для двух температур: 298 К и 136 К. Нас, в первую очередь, будут интересовать результаты, полученные при температуре 298 К, так как они позволяют провести корректное сравнение с аналогичными результатами [12] для температуры 295 К.

По результатам исследований [12, 13] было показано, что процессы с участием колебательных уровней OH и диффузии, существенного влияния на результат определения константы скорости реакции (21) не оказывают. Поэтому их и гетерофазные процессы при построении кинетической модели рассматривать не будем, и ограничимся реакциями из базового набора [16], добавив к ним реакцию (58), обеспечивающую необходимую концентрацию OH на этапе подготовки измерения.

Кинетическая модель дополнялась значениями начальных концентраций компонентов, которые рассчитывались исходя из условий эксперимента [13]. К ним, в первую очередь, относятся температура газа  $T = 298$  К; давление  $P \approx 41$  Torr в рабочем объеме, парциальные давления исходных компонентов  $P(\text{N}_2) = 41$  Torr;  $P(\text{O}_3) = 45$  mTorr;  $P(\text{H}_2) = 0.21$  Torr.

К дополнительным характеристикам эксперимента можно отнести условие избытка атомарного кислорода  $[\text{O}] > 20[\text{OH}]$ ; степень диссоциации озона, которая составляет не менее 98%; постоянную времени затухания  $\tau \approx 39$  мкс, а также полученное значение константы скорости реакции  $k_{21} \approx 3.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [13]. На основании приведенных данных можно оценить концентрацию атомарного кислорода O на участке  $5 \text{ мкс} < t < 70 \text{ мкс}$

$$[\text{O}] = 1/(\tau k_{21}) \approx 8.3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3} \quad (1)$$

Основным критерием адекватности кинетической модели условиям эксперимента, безусловно, является максимально точное соответствие результатов моделирования экспериментальным данным. Так, например, реакция фотолиза озона (55) в модели рассматривалась в виде реакции первого порядка  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ , величина константы которой выбиралась, исходя из длительности лазерного импульса, оцениваемой нами величиной порядка 4 мкс, концентрации атомарного кислорода [O], которая устанавливается практически постоянной по окончании лазерного импульса, и наилучшего соответствия результатов моделирования экспериментальным данным, представленным в кинетической кривой.

Исходя из степени диссоциации озона  $d = 0.98$  и концентрации атомарного кислорода на участке измерения  $[\text{O}] \approx 8.3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , оценим начальную концентрацию озона

$$[\text{O}_3] = [\text{O}]/d \approx 8.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$$

Отметим, что начальная концентрация озона, рассчитанная по парциальному давлению озона [13] почти в два раза выше. В то время как эти же данные, представленные в [12] идеально согласуются между собой. В соответствии с приведенными выше оценками получим начальные концентраций компонентов, см. табл. 1, которые служат исходными данными для последующих расчетов.

Таблица 1

Начальные концентрации химических компонентов

Компонент	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	O( <sup>1</sup> D)	O <sub>2</sub>	ОН	H	O	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
C, см <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>18</sup>	8.5×10 <sup>14</sup>	6.8×10 <sup>15</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0

Достаточно хорошее соответствие экспериментальных [13] и расчетных данных (см. рис. 1) было получено для следующих параметров модели:  $k_{55} = 0.98 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{56} = 2.0 \times 10^{-10}$  ( $2.0 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ),  $k_{57} = 2.6 \times 10^{-11}$  ( $2.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ),  $k_{58} = 2.5 \times 10^{-11}$  ( $1.7 \times 10^{-11} \div 9.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ). Для сравнения в скобках приведены данные [13]; значение  $k_{58}$  зависит от колебательного уровня ОН( $\nu$ ). Таким образом, представленные значения констант реакций в составе математической модели также хорошо согласуются с данными [13].

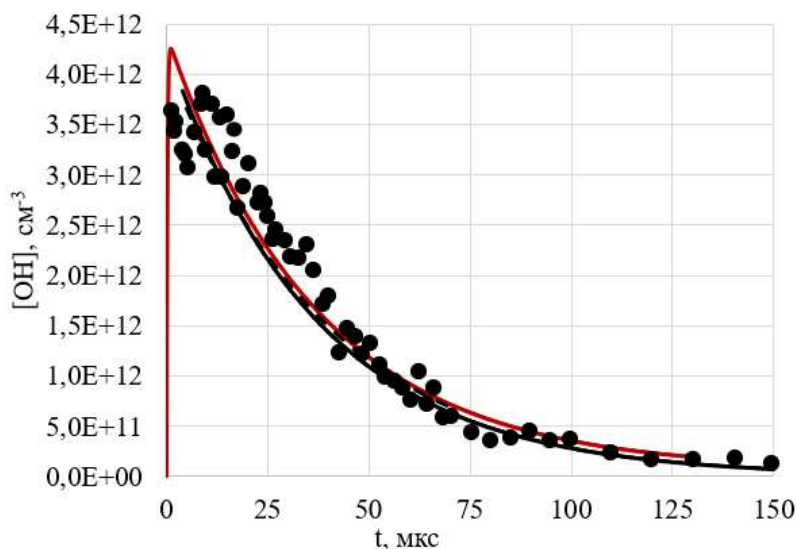


Рис. 1. Кинетическая кривая; точки – экспериментальные данные; пунктирная линия – аппроксимация [13]; сплошная линия черного цвета – аппроксимация [19]; красная линия – результат моделирования

По результатам численного моделирования была установлена связь между начальными концентрациями реагентов в эксперименте, характеристиками кинетической кривой и набором вторичных процессов, которые в обязательном порядке должны быть представлены в математической модели. Среди реакций прямого действия отсутствуют сколько-нибудь значимые конкуренты реакции 21). В этом отношении ситуация, наблюдаемая в [16], полностью повторяется.

В то время как, относительный вклад вторичных реакций обратного действия существенно изменился (рис. 2). Если в [16] суммарная доля этих реакций составляла около 35 % от скорости реакции б), то здесь в средней части интервала измерения эта величина доходит до 70 %, но при этом суммарный вклад всех вторичных реакций 4), б), 10) составляет 17% от скорости реакции 21) в середине интервала и 63 % в конце. Для сравнения, в [16] суммарный вклад вторичных реакций был практически равен скорости исследуемой реакции 21).

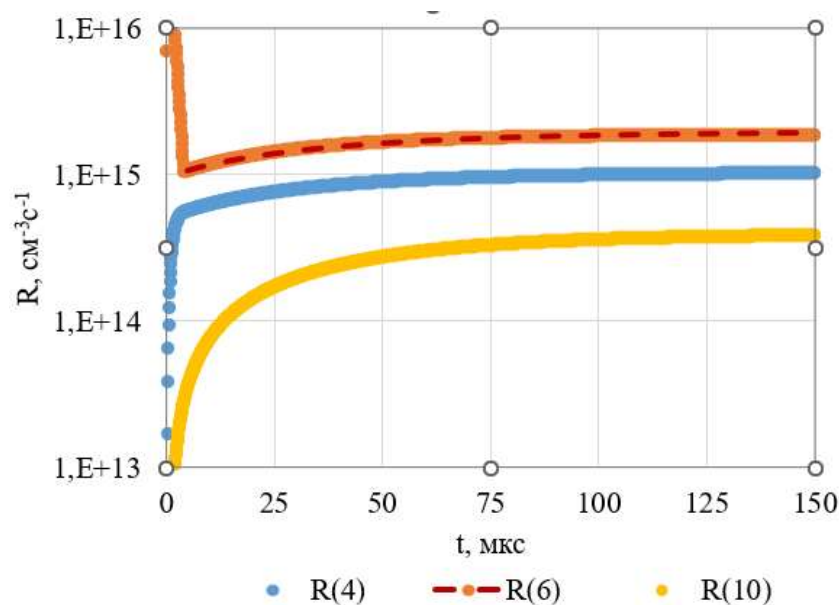


Рис. 2. Скорости вторичных реакций обратного действия; пунктиром показана аппроксимация скорости реакции 6) на интервале измерения

Так как озон является одним из реагентов реакции 6), то ее влияние на скорость реакции 21) зависит от степени диссоциации и концентрации  $O_3$  на интервале измерения. Как будет показано ниже, это обстоятельство имеет значение для процедуры обработки кинетической кривой.

#### 4. Аналитическая модель кинетической кривой

На первом этапе необходимо рассмотреть вопросы выбора общего вида функции регрессии, наиболее подходящей для решения поставленной задачи. Для этого рекомендуется [5, 8] максимальное использование априорной информации о содержательной сущности анализируемой зависимости.

Во многих работах, см., например, [12, 13, 19] для аппроксимации кинетической кривой используется экспоненциальная зависимость

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1), \quad (2)$$

выбор которой обусловлен аналитическим решением [10] кинетического дифференциального уравнения для реакции 21) при условии постоянства концентрации атомарного кислорода  $[O]$ . В этом случае кинетическое уравнение описывается уравнением необратимой реакции первого порядка. Как показывают численные расчеты с учетом условий эксперимента [13] и базового набора реакций [16], это условие выполняется достаточно хорошо.

Использование выражения (2) допустимо, если вторичными процессами можно пренебречь без существенной потери точности определения константы реакции 21). В [16] показано, что это возможно только на начальном участке ( $5 \div 10$  мкс) этапа измерений. В середине и конце кинетической кривой роль вторичных процессов существенно возрастает. Таким образом, вторая половина кривой несет в себе ценную информацию о скорости протекания вторичных процессов, которую можно использовать для оценки констант скорости этих процессов. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в рассматриваемом случае относительный суммарный вклад вторичных реакций в середине интервала измерения составляет  $\approx 0.2$  от скорости реакции 21), поэтому регрессионная функция (2) служит достаточно хорошим приближением кинетической кривой (см. рис. 1).



Рассмотрим альтернативные варианты регрессионных функций, основу которых составляет функция (2) с добавками, учитывающими влияние вторичных процессов. Так, например, если в модели химической кинетики наряду с прямой учитывается и обратная реакция, аналитическое решение уравнений кинетики приобретает следующий вид [10]

$$f(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1), \quad (3)$$

где постоянный параметр  $A_0$  выполняет роль равновесной концентрации, которая устанавливается в результате совместного действия прямой и обратной реакций.

В нашем случае скорость эндотермической реакции 34)  $O_2 + H \rightarrow OH + O$ , обратной реакции 21), при комнатной температуре пренебрежимо мала по сравнению со скоростью прямой реакции 21) и, следовательно, ее вклад в кинетические процессы можно не учитывать. Ее роль в исследуемой химической системе могут выполнять реакции 4), 6) и 10), поэтому есть все основания принять выражение (3) в качестве одного из вариантов регрессионной функции. В качестве развития этой идеи возьмем более сложную функцию

$$f(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

Еще один вариант можно получить, используя более детальную информацию о вторичных процессах (см. рис. 2). На интервале измерения скорости вторичных процессов хорошо аппроксимируются функциями вида

$$R(t) = A_2 [1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (5)$$

Интегрируя (5) по времени и суммируя с (2), получим следующий вид регрессионной функции

$$f(t) = A_0 t + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 (-t/\tau_2) \quad (6)$$

Отметим, что этот вариант, так же, как и предыдущие, не имеет универсального характера, из-за того, что существенную роль здесь могут играть не выявленные особенности исследуемой химической системы. К ним, в первую очередь, могут относиться не учитываемые при выборе аналитической модели вторичные процессы второго плана. Под этими процессами подразумеваются реакции, влияющие на реагенты  $H$ ,  $O_3$ ,  $O$ ,  $HO_2$  реакций 4), 6), 10). В их число, можно включить реакции 1)–3), 5), 9), 11), 14), 19) [16]. Возможны и другие варианты регрессионных функций, но в данной работе ограничим рассмотрение только функциями вида (2)–(4) и (6).

Выберем способ количественной оценки качества аналитической модели, который позволяет сравнивать результаты аппроксимации отличающихся наборов экспериментальных данных при различных видах регрессионных функций. Для этого нормируем значения концентраций  $OH$  на единицу, используя максимальное экспериментальное значение концентрации. Затем определим среднее квадратическое отклонение экспериментальных значений  $c_e(t_i)$  от значений регрессионной функции  $c_a(t_i)$

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [c_e(t_i) - c_a(t_i)]^2}{c_{e\max}^2 (N-1)}}, \quad (7)$$

здесь  $N$  – число экспериментальных точек.

Результаты параметрической идентификации с использованием МНК, регрессионных функций (2)–(4), (6) и целевой функции (7) представлены в табл. 2 и на рис. 3. Графики регрессионных функций в пределах  $\delta < 0.09$  мало различимы, поэтому традиционно принятая визуальная оценка качества аппроксимации в данном случае работает недостаточно надежно. Если

ориентироваться на значения параметра  $\delta$ , то формально наилучшее приближение обеспечивает функция (2), но это приближение не учитывает вторичных реакций. Поэтому на следующем этапе исследований сделаем оценку влияния констант скорости значимых вторичных процессов на результат определения константы скорости реакции (21).

Таблица 2

## Результаты аппроксимации

Параметры	Функция регрессии			
	(2)	(3)	(4)	(6)
$A_0, \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$	–	1.90E+10	1.25E+11	6.50E+08
$A_1, \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$	$4.35 \times 10^{12}$	$4.30 \times 10^{12}$	$4.16 \times 10^{12}$	$4.37 \times 10^{12}$
$\tau_1, \text{мкс}$	42	40	38	40
$A_2, \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$	–	–	$1.00 \times 10^{11}$	$1.00 \times 10^7$
$\tau_2, \text{мкс}$	–	–	48	30
$\delta_{\min}$	0.82	0.83	0.85	0.83

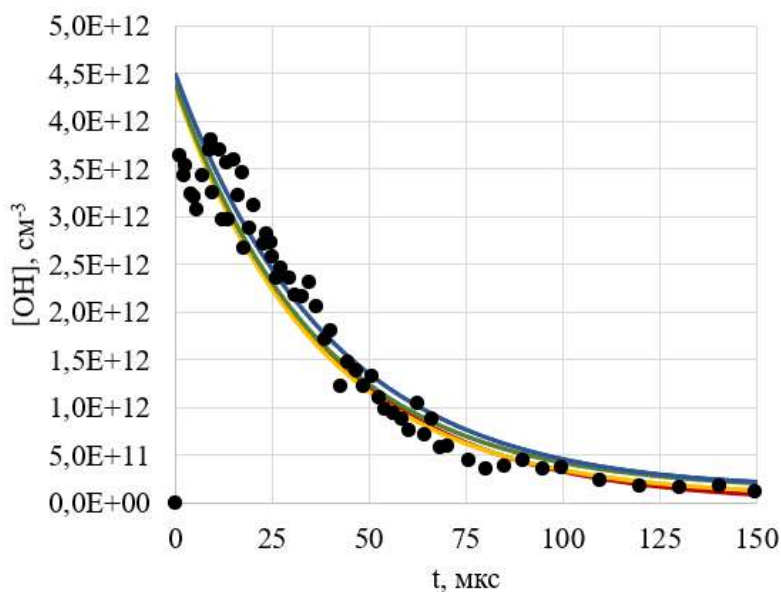


Рис. 3. Кинетическая кривая; точки – экспериментальные данные, сплошные линии – функции регрессии: красный цвет – функция (2); желтый – (3); зеленый – (4); синий – (6)

Запишем систему кинетических уравнений

$$\left( \frac{d[\text{OH}]}{dt} \right)_{21} = -k_{21}[\text{OH}][\text{O}], \quad (8)$$

$$\left( \frac{d[\text{OH}]}{dt} \right)_{\Sigma} = k_4[\text{O}][\text{H}] + k_6[\text{O}_3][\text{H}] + k_{10}[\text{O}][\text{HO}_2] \quad (9)$$

Здесь уравнение (8) задает упрощенную кинетическую модель, применяемую для определения константы скорости  $k_{21}$ ; (9) описывает систематическую погрешность оценки скорости изменения концентрации гидроксила OH, обусловленную недооценкой значимых вторичных реакций (4), (6), (10); [OH], [O], [H], [O<sub>3</sub>], [HO<sub>2</sub>] – концентрации реагентов.

Уравнения (8), (9) в качестве составных частей входят в общую систему уравнений, описывающих кинетику химических компонентов с учетом всех реакций из базового набора, имеющих отношение к данной измерительной задаче. Как было отмечено выше, для измерительного процесса [13] на начальном участке кинетической кривой выполняется условие

$$\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)_{\Sigma} \ll \left(-\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)_{21}, \quad (10)$$

что и позволяет при интерпретации результатов эксперимента пренебречь (на начальном участке) вкладом в скорость исследуемой реакции множества вторичных процессов, полагая

$$k_{21} \approx \frac{-(d[\text{OH}]_a/dt)_{21}}{[\text{OH}]_a[\text{O}]} \quad (11)$$

Более точное значение константы скорости можно получить с учетом соответствующих поправок

$$k_{21} \approx \frac{-(d[\text{OH}]_a/dt) + k_4[\text{O}][\text{H}] + k_6[\text{O}_3][\text{H}] + k_{10}[\text{O}][\text{HO}_2]}{[\text{OH}]_a[\text{O}]} \quad (12)$$

Нижний индекс  $a$  у концентрации  $\text{OH}$  в выражениях (11), (12) означает, что для обработки экспериментальных данных используется одна из регрессионных функций с параметрами из табл. 2.

При математическом моделировании изначально используется самосогласованная система уравнений. В этом случае при разработке модели без дополнительных условий и усилий выполняется требование «инвариантности измеряемой величины», как показано на рис. 4.

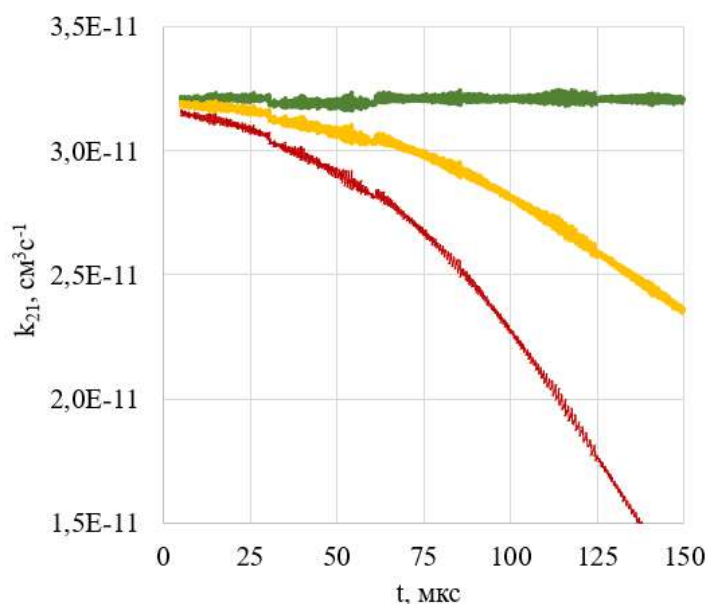


Рис. 4. Константа скорости реакции 21) – результаты моделирования; зеленым цветом показаны результаты оценки константы по формуле (12) с учетом трех вторичных реакций 4), 6), 10); желтым – с учетом только одной вторичной реакции 6); красным – расчет выполнен на основе выражения (11)

Относительный размах вариации значений константы

$$\Delta k_{21} = \frac{(k_{21})_{\max} - (k_{21})_{\min}}{(k_{21})_5}, \quad (13)$$

где  $(k_{21})_5$  – значение константы скорости при  $t = 5$  мкс, определяется погрешностью численного моделирования (включая операции численного дифференцирования) и составляет  $\approx 2.7\%$  от среднего значения величины.

В математической модели, использующей при расчетах экспериментальные данные, первоначально нет полного согласования между параметрами модели и параметрами кинетической кривой, индикатором которого является достижение минимума величины  $\Delta k_{21}$ . Такого согласования необходимо добиваться, подбирая оптимальные значения параметров регрессионных функций, констант скорости вторичных реакций на основе выражения (12), снижая неопределенность исходных данных кинетической модели, в первую очередь, начальных значений концентраций химических компонентов.

Степень диссоциации озона  $d$  является одним из наиболее важных параметров, от которых зависит вклад вторичных реакций при определении константы реакции (21), и оказывающим сильное влияние на размах вариации константы скорости этой реакции. Следует подчеркнуть, что степень диссоциации известна приблизительно  $0.98 \leq d$  [13]. По результатам численных исследований установлено, что размах вариации имеет ярко выраженный минимум для регрессионной функции (4) и степени диссоциации озона  $d = 0.99$ , см. рис. 5.

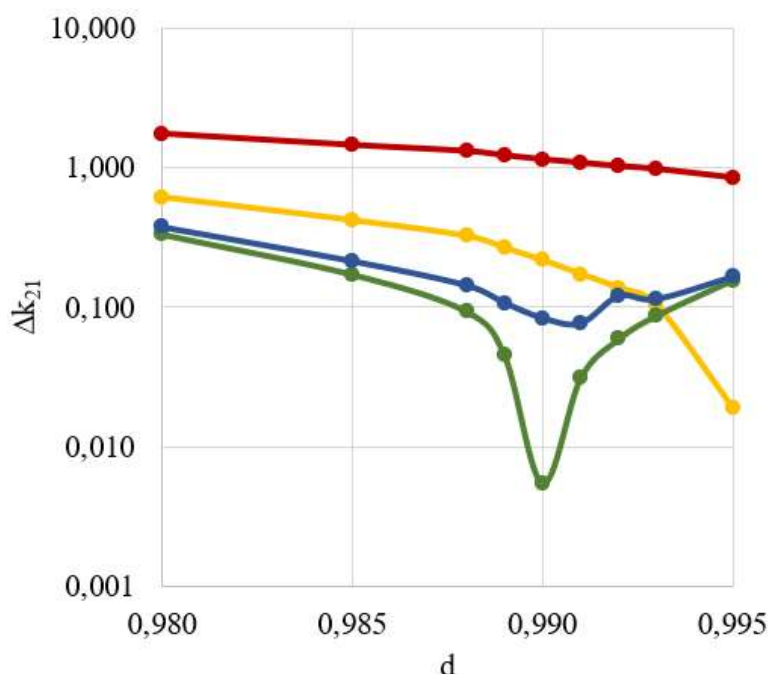


Рис. 5. Зависимость относительного размаха вариации константы скорости от степени диссоциации озона и вида регрессионных функций; красный цвет – функция (2); желтый – (3), зеленый – (4), синий – (6)

Как уже отмечалось выше и подтверждается численными исследованиями, обсуждаемая задача относится к классу некорректных. Для решения таких задач применяются специальные методы [20], сущность которых заключается в повышении устойчивости задачи при использовании априорной информации и выборе решений прямой задачи с минимальной невязкой относительно экспериментальных данных. Представленные далее результаты оценок констант скорости были получены методом подбора [20] с использованием выражения (12), характеристик регрессионных функций из табл. 2, степени диссоциации  $d = 0.99$  и констант скорости вторичных реакций из табл. 3. При реализации этого метода в качестве дополнительной целевой функции применялось выражение (13). При этом на целевую функцию (7) накладывалось ограничение  $\delta \leq 0.09$ .

Таблица 3

## Константы скорости вторичных реакций.

Источник	Константа скорости				
	$k_4, \text{см}^6\text{с}^{-1}$	$k_6, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$k_{10}, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$k_{21}, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$k_{26}, \text{см}^3\text{с}^{-1}$
[16]	$1.21 \times 10^{-31}$	$2.80 \times 10^{-11}$	$5.50 \times 10^{-11}$	$3.16 \times 10^{-11}$	$1.00 \times 10^{-18}$

Итерационная процедура обработки экспериментальной кинетической кривой построена «в режиме диалога» [20] и включает следующие шаги:

1. разработку кинетической модели в первом приближении, описанном в предыдущем разделе;
2. численные исследования и оценку роли вторичных процессов с использованием констант скорости реакций из базового набора [16];
3. построение аналитических моделей экспериментальной кинетической кривой для выбранного набора регрессионных функций (2)–(4), (6);
4. оценку и уточнение степени диссоциации озона при использовании в качестве критерия минимума размаха вариации (13);
5. для выбранного значения степени диссоциации и целевой функции (13) уточнение параметров регрессионных функций (2)–(4), (6);
6. проверка полученных значений параметров по критерию  $\delta \leq \delta_0 = 0.09$  для целевой функции (7);
7. при необходимости (если  $\delta_0 < \delta$ ) повторное выполнение операций 5, 6;
8. оптимизация констант скорости вторичных реакций при использовании целевой функции (13);
9. при необходимости уточнение параметров кинетической модели на каждом шаге итерационной процедуры.

Таким образом, в соответствии п. 6 решение задачи ищется в классе решений [20], сопоставимых по точности с исходными данными [13]. В результате нескольких циклов предложенной итерационной процедуры отбора возможных решений были получены новые значения параметров регрессионных функций и константы скорости  $k_{21}^{(1)}$ , см. табл. 4.

Таблица 4

## Результаты аппроксимации с применением метода подбора

Параметры	Функция регрессии			
	(2)	(3)	(4)	(6)
$A_0, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	–	8.90E+10	1.25E+11	6.50E+08
$A_1, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$4.45 \times 10^{12}$	$4.30 \times 10^{12}$	$4.16 \times 10^{12}$	$4.37 \times 10^{12}$
$\tau_1, \text{мкс}$	41	37	37	39
$A_2, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	–	–	$1.00 \times 10^{11}$	$1.00 \times 10^7$
$\tau_2, \text{мкс}$	–	–	48	30
$\delta$	0.88	0.88	0.87	0.85
$k_{21}^{(0)}, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$2.96 \times 10^{-11}$	$3.20 \times 10^{-11}$	$3.15 \times 10^{-11}$	$3.11 \times 10^{-11}$
$k_{21}^{(1)}, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	$3.00 \times 10^{-11}$	$3.25 \times 10^{-11}$	$3.20 \times 10^{-11}$	$3.14 \times 10^{-11}$

Оценки константы скорости  $k_{21}^{(0)}$  по формуле (11) для  $[O] = 8.25 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и исходных данных по константам скоростей вторичных реакций, приведенных в табл. 3, дают значения от  $2.96 \times 10^{-11}$  до  $3.20 \times 10^{-11}$ , что достаточно хорошо согласуется с рекомендованным в [19]

значением константы, равным  $3.29 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Отметим, что в [13] представлено значение, равное  $3.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Для сравнения в [12] и [16] для  $T = 295 \text{ К}$  были получены более близкие значения, равные  $3.17 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  и  $3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  соответственно. Результаты поиска минимального значения  $\Delta k_{21}$  (13) для регрессионных функций (2), (4) и значений констант скорости вторичных реакций представлены в табл. 5 и на рис. 6.

Таблица 5

 Размах вариации  $k_{21}$  и значения констант вторичных реакций

Функция регрессии	Результаты оптимизации				
	$\Delta k_{21}^{(0)}$ , %	$\Delta k_{21}^{(1)}$ , %	$k_4$ , $\text{см}^6\text{с}^{-1}$	$k_6$ , $\text{см}^3\text{с}^{-1}$	$k_{10}$ , $\text{см}^3\text{с}^{-1}$
(2)	134	0.004	0.0	0.0	0.0
(4)	0.6	0.1	$1.17 \times 10^{-31}$	$2.80 \times 10^{-11}$	$5.50 \times 10^{-11}$

$\Delta k_{21}^{(0)}$  – оценка по данным [16],  $\Delta k_{21}^{(1)}$  – результат оптимизации

Как видно из таблицы, наилучшие результаты получаются при использовании функции (4). Результат оптимизации на основе функции (2) полностью соответствует решению уравнения (6), не учитывающему вторичных процессов и дают минимальный размах вариации  $\Delta k_{21}^{(1)}$ , но он отклоняется, так как получен при нулевых значениях констант скорости  $k_4, k_6, k_{10}$ , что противоречит данным [12–19]. Результаты оценок констант скорости  $k_{21}^{(1)}$  в соответствии с (4) и (12) получены при оптимальных константах скорости вторичных процессов, приведенных в нижней строке, табл. 5.

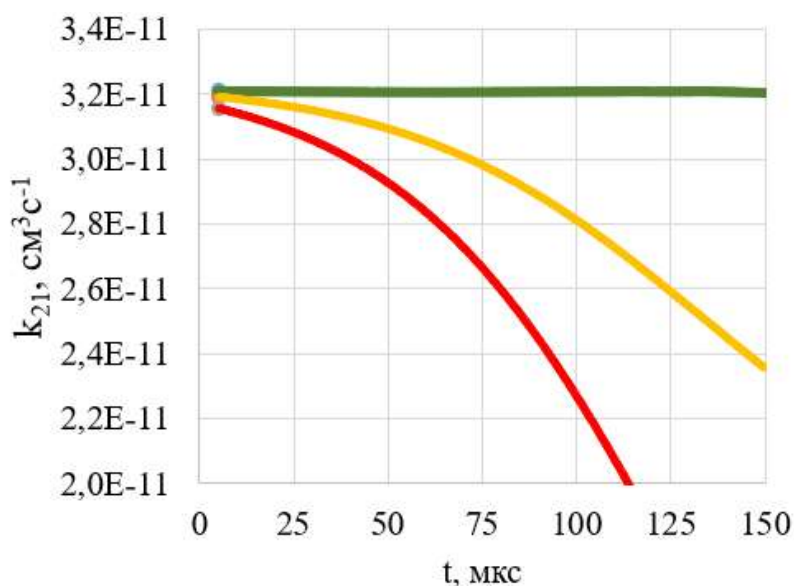


Рис. 6. Константа скорости реакции 21); зеленым цветом показаны результаты оценки константы по формуле (12) с учетом трех вторичных реакций 4), 6), 10); желтым – с учетом только одной вторичной реакции 6); красным – расчет на основе выражения (11)

Следует отметить практически идеальное согласие результатов регрессионного анализа и численного моделирования. Соответствующие результаты по моделированию концентрации ОН приведены на рис. 7.

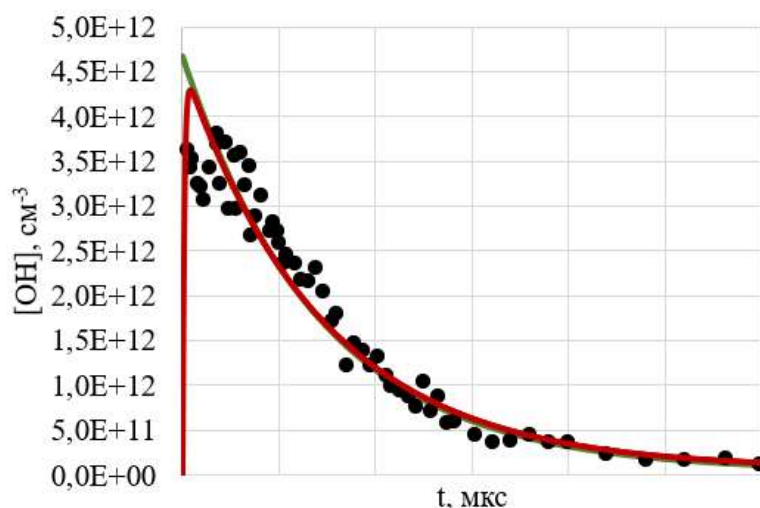


Рис. 7. Кинетическая кривая; точки – экспериментальные данные; линия зеленого цвета – регрессионная функция (4); красная линия – результат моделирования

#### 4. Обсуждение результатов

При построении кинетической модели установлено, что условия эксперимента и начальные концентрации исходных компонентов исследуемой химической системы оказывают существенное влияние на значения скорости вторичных реакций. Вместе с экспериментальными данными, представленными в исходной кинетической кривой, интервалом аппроксимации, видом регрессионных и целевых функций, от них зависит результат определения константы скорости основной реакции.

Целевая функция в форме (7) обеспечивает корректное сравнение найденных решений независимо от единиц измерения, конкретных значений концентраций и числа экспериментальных точек на кинетической кривой. Следует ожидать, что результаты параметрической идентификации зависят от конкретной алгоритмической и программной реализации МНК. Подробное обсуждение этих вопросов выходит за рамки настоящей работы, отметим только, что результаты формальной процедуры поиска решения МНК проверялись поиском минимума в ручном режиме простым перебором значений.

Результаты расчетов подтверждают, что решаемая кинетическая задача относится к классу некорректных, когда целевая функция может иметь или несколько локальных минимумов, или очень пологий минимум, вследствие чего решения задачи могут обладать значительной неопределенностью. Поэтому по формальному признаку – величине среднего квадратического отклонения  $\delta$  нельзя сделать надежный выбор одной из функций – (2), (3), (4) или (6).

При оптимальном согласовании исходных данных математической модели и экспериментальных данных, включающих кинетическую кривую, достигается минимум размаха вариации константы скорости реакции (21). Поэтому при решении задачи структурно-параметрической идентификации модели измерительного процесса размах вариации  $\Delta k_{21}$  был выбран в качестве индикатора согласованности параметров кинетической модели, дополнительной целевой функции и одного из критериев ее адекватности условиям эксперимента.

Применение его позволило уточнить оценку степени диссоциации  $O_3$ , точная величина которой была неизвестна. Получено значение  $d = 0.99$ , близкое к исходной оценке  $0.98 \leq d$  [13]. Степень диссоциации озона, которая в эксперименте зависит от мощности лазерного излучения, а в математической модели от константы скорости реакции (55), совместно с начальным значением  $[O_3]_0$  определяет концентрацию озона на этапе измерения при  $5 \text{ мкс} \leq t$ . От этой величины, в свою очередь, зависит скорость основной вторичной реакции б), а от нее – размах вариации исследуемой реакции 21), и т.д.

Выполнение требования «инвариантности измеряемой величины» дает также возможность оценить значения констант скорости вторичных реакций. Отметим, что в данной работе реализация этого метода удалась в полной мере вследствие более точного согласования параметров модели и экспериментальных данных, чем в [16]. Если там относительный размах вариации константы скорости реакции (21) в процессе оптимизации удалось снизить в два раза: с 5 % до 2.5 %, то здесь этот показатель был уменьшен в 6 раз от 0.6 % до 0.1 %. На рис. 6 кривые более гладкие, чем на рис. 4 потому, что они получены численным дифференцированием аналитической кривой (4).

Оценки константы скорости реакции (21) в соответствии с выражениями (11) и (12) для  $t = 5$  мкс, приведенные в табл. 4, отличаются незначительно, менее, чем на 0.2 %. При этом найденные оптимальные значения констант скорости вторичных реакций для регрессионной функции (4) близки к тем, что были определены в [16] (см. табл. 5). В процессе оптимизации изменение величины константы скорости среди вторичных реакций получено только для реакции (4). Можно сделать вывод, что на данном этапе реализованная процедура обработки экспериментальных кинетических кривых отвечает требованиям сходимости результатов итерационного процесса определения констант скорости. При использовании регрессионной функции (2) полученные нулевые значения констант скорости вторичных реакций не соответствуют результатам предыдущих исследований [12–19].

В дальнейшем в соответствии с требованиями сходимости примем правило «наименьших относительных отклонений»: из всех возможных решений предпочтение отдается тому, которое имеет наименьшее среднее квадратическое отклонение от решения, найденного на предыдущем шаге итерационного процесса

$$\Delta_p = \sqrt{\frac{\sum_i^n (p_i - p_{0i})^2}{p_{0i}^2 (n-1)}}, \quad (14)$$

где  $p_i, n$  – значения и число исследуемых параметров соответственно;  $p_{0i}$  – значения параметров на предыдущем шаге.

Так, например, минимум размаха вариации  $\Delta k_{21}$  может быть получен для регрессионной функции (3) (см. рис. 5) при более высокой степени диссоциации озона  $0.995 < d$  и более значительных отклонениях констант скорости вторичных реакций по отношению к их значениям, полученным на предыдущем шаге [16]. Поэтому решения, найденные на основе аналитической модели (3), отклоняются.

Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на то, что из всех рассмотренных видов регрессионных функций при построении аналитической модели кинетической кривой [13], полученной при  $T = 298$  К, когда источником гидроксила ОН служит молекулярный водород, предпочтение следует отдать функции (4).

## 5. Заключение

Условия эксперимента и начальные концентрации исходных компонентов исследуемой химической системы оказывают существенное влияние на распределение относительных вкладов вторичных реакций при определении константы скорости основной реакции, что, в свою очередь, влияет на выбор и параметризацию регрессионных функций при обработке кинетических кривых.

На ряду со стандартной регрессионной функцией (2), выбор которой обусловлен простейшей кинетической моделью, описывающей экспоненциальный распад ОН в результате одной исследуемой реакции, предложены и проверены более сложные аналитические модели кинетической кривой (3), (4), (6), учитывающие также и вторичные реакции обратного действия, на основе аналитического решения, описывающего совместное действие прямой и об-



ратной реакций. Из рассмотренных видов регрессионных функций лучшие результаты дает применение функции (4). Предложенные варианты целевых функций МНК (7) и (13) позволяют обеспечить корректное сравнение найденных решений независимо от единиц измерения, конкретных значений концентраций и числа экспериментальных точек на кинетической кривой.

Реализован способ определения констант скорости вторичных реакций на основе критерия, минимизирующего размах вариации константы скорости исследуемой реакции  $\Delta k_{21}$ . Результаты поиска зависят от используемой регрессионной модели кинетической кривой. Полученные результаты подтверждают эффективность данного метода. Зафиксированы изменения значений констант скорости для 4 процессов ( $k_4, k_{21}, k_{55}, k_{58}$ ) базового набора (58 реакций) при температуре  $T = 298$  К в условиях, когда источником гидроксила ОН служит молекулярный водород. Константы скорости остальных 54 реакций [16] сохранили свои значения.

Для определения эффективного способа обработки экспериментальных кинетических кривых критерием оптимизации служит получение более полного объема информации по константам скорости, как основных, так и вторичных процессов, а также выполнение требования сходимости результатов итерационного процесса определения констант скорости для различных экспериментальных условий получения кинетических кривых, но одинаковых или близких условий, определяющих измеряемую величину.

Таким образом, итерационная процедура обработки экспериментальных кинетических кривых включает в себя пять этапов:

- построение математической модели, согласование условий эксперимента и исходных данных для системы кинетических уравнений;
- численные исследования для оценки относительных вкладов основных и вторичных процессов в кинетику химического компонента, концентрация которого используется для построения кинетической кривой;
- структурную и параметрическую идентификацию кинетической кривой, выбор регрессионных и целевых функций, реализацию на их основе МНК;
- оценку констант скорости исследуемой реакции и вторичных процессов с использованием аналитической модели кинетической кривой;
- оценку сходимости результатов итерационного процесса определения констант скорости основных и вторичных процессов при условии повышения точности их значений.

## Литература

1. Zhukov V. P. Verification, Validation, and Testing of Kinetic Mechanisms of Hydrogen Combustion in Fluid-Dynamic Computations // ISRN Mechanical Engineering, 2012, vol. 2012, Article ID 475607, 11 p. DOI: 10.5402/2012/475607
2. Konnov A. A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // Combustion and Flame. 2008. Vol. 152. No. 4. Pp. 507–528. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.024>
3. Alekseev V. A., Konnov A. A. Data consistency of the burning velocity measurements using the heat flux method: Hydrogen flames // Combustion and Flame. 2018. Vol. 194. Pp. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.011>
4. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика // Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева - М.: Научно-издательский центр механики. 2002. 368 с.
5. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Полака Л. С. Изд-во «Наука», 1969 г., 280 с.
6. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
7. Клепиков Н. П., Соколов С.Н. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. М.: 1964, 184 с.
8. Айвазян С. А., Енюков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. Справ, изд. Под ред. С. А. Айвазяна. — М.: Финансы и статистика, 1983, 487 с.

9. Кондратьев В. Н. Определение констант скорости газозфазных реакций. М.: Наука, 1971, 95 с.
10. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. 528 с.
11. Панченков Г. М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1985. 592 с.
12. Robertson Robert, Smith Gregory P. Photolytic measurement of the O+OH rate constant at 295 K // *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol. 358. Pp. 157–162.
13. Robertson Robert, Smith Gregory P. Temperature Dependence of O + OH at 136 ÷ 377 K Using Ozone Photolysis // *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. Pp. 6673–6679.
14. Ryu Si-Ok, Hwang Soon Muk, Rabinowitz Martin Jay. Rate coefficient of the O + H<sub>2</sub> = OH + H reaction determined via shock tube-laser absorption spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 1995. Vol. 242. Pp. 279–284.
15. Данилов М. Ф. Анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газозфазных химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т. 24, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032/>
16. Данилов М. Ф. Оценка влияния вторичных процессов на результат измерения констант скорости газозфазных химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т. 24, вып. 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1074/>
17. Conway Robert R, Summers Michael E, Stevens Michael H., Cardon Joel G., Preusse Peter, Offermann Dirk. Satellite Observations of Upper Stratospheric and Mesospheric OH: The HO<sub>x</sub> Dilemma // *Geophys. Res. Lett.* 2000. Vol. 27. No. 17. Pp. 2613–2616.
18. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Hampson R.F., Huie R. E., Molina M. J., Moortgat G. K. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Supplement to Evaluation 12: Update of Key Reactions. Evaluation 13, JPL Publication 00-3, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2000. [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_00-03.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_00-03.pdf)
19. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Huie R. E., Orkin V. L., Molina M. J., Moortgat G. K., Finlayson-Pitts B. J. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation 14, JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2003. [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_02-25.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_02-25.pdf)
20. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. М. Методы решения некорректных задач.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. Изд. 2-е. – 284 с.

## References

1. Zhukov V. P., *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, vol. 2012, 11 p. Article ID 475607. DOI:10.5402/2012/475607
2. Konnov A. A., Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion, *Combustion and Flame*, 2008, vol. 152, no. 4, pp. 507–528. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.024>
3. Alekseev V. A., Konnov A. A., Data consistency of the burning velocity measurements using the heat flux method: Hydrogen flames, *Combustion and Flame*, 2018, vol. 194, pp. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.011>
4. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Handbook*. Ed. by G.G. Chernyi and S.A. Losev, vol. 2, Moscow, Scientific Publishing Center of Mechanics, 2002, 368 p. [in Russian].
5. *The use of computational mathematics in chemical and physical kinetics*, ed. Polak L. S., Moscow, Nauka, 1969, 280 p. [in Russian].
6. Kondrat'ev V. N., Nikitin E. E., *Chemical processes in gases*, Moscow, Nauka, 1981, 264 p. [in Russian].
7. Klepikov N.P., Sokolov S. N., *Analysis and planning of experiments by the maximum likelihood method*, Moscow, 1964, 184 p. [in Russian].

8. Aivazyan S. A., Yenyukov I. S., Meshalkin L. D., *Applied Statistics. Bases of Modelling and Initial Data Processing. Reference edition*. Ed. by S.A. Aivazyan. M.: Publishing house finance and statistics, 1983, 487 p. [in Russian].
9. Kondratiev V. N., *Determination of the rate constants of gas-phase reactions*, Moscow, Nauka 1971, 95 p. [in Russian].
10. Eyring H., Lin S. N., Lin S. M., *Basic Chemical Kinetics*, New York: Wiley, 1980, 493 p.
11. Panchenkov G. M., Lebedev V. P., *Chemical kinetics and catalysis. Textbook for universities*, 3d edition, revised and supplemented. M.: Chemistry, 1985. 592 p. [in Russian].
12. Robertson Robert, Smith Gregory P., Photolytic measurement of the O+OH rate constant at 295 K, *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 358, pp. 157–162.
13. Robertson Robert, Smith Gregory P., Temperature Dependence of O + OH at 136 ÷ 377 K Using Ozone Photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 6673-6679.
14. Ryu Si-Ok, Hwang Soon Muk, Rabinowitz Martin Jay, Rate coefficient of the O + H<sub>2</sub> = OH + H reaction determined via shock tube-laser absorption spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 1995, vol. 242, pp. 279–284.
15. Danilov M. F., Analysis of two methods for estimating the temperature dependence of the gas-phase chemical reactions rate constants, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, no. 1. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032>
16. Danilov M. F., Evaluation of secondary processes influence on result the rate constants measurement of the gas-phase chemical reactions, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, no. 6 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1074/>
17. Conway Robert R, Summers Michael E, Stevens Michael H., Cardon Joel G., Preusse Peter, Offermann Dirk, Satellite Observations of Upper Stratospheric and Mesospheric OH: The HO<sub>x</sub> Dilemma, *Geophys. Res. Lett.*, 2000, vol. 27, no. 17, pp. 2613–2616.
18. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Hampson R.F., Huie R. E., Molina M. J., Moortgat G. K. *JPL Publication 00-3*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2000. [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_00-03.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_00-03.pdf)
19. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Huie R. E., Orkin V. L., Molina M. J., Moortgat G. K., Finlayson-Pitts B. J. *JPL Publication 02-25*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2003. [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_02-25.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_02-25.pdf)
20. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ya., *Methods for solving ill-posed problems*, M.: Nauka, 1979, 284 p. [in Russian].

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.