

Temperature Dependence of the Rate Constants of Exothermic Gas-Phase Reactions in the Region up to 500 K

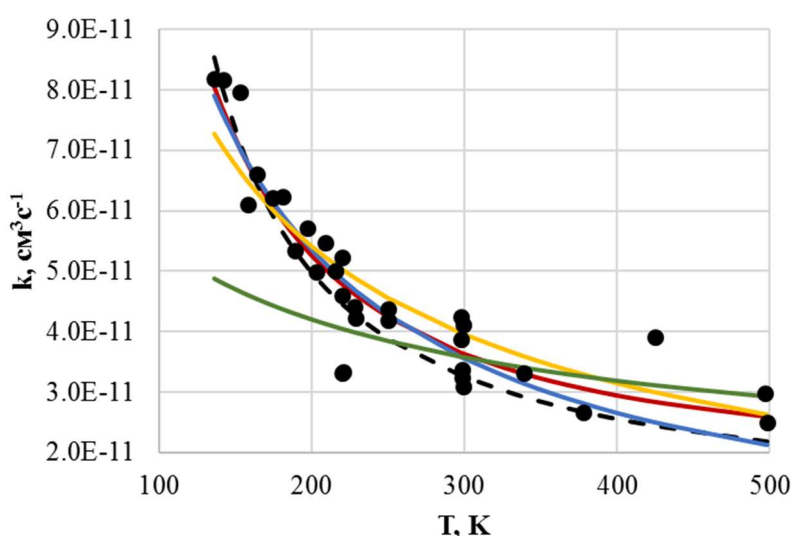
M. F. Danilov

*Scientific Research Institute for Optoelectronic Instrument Engineering,
Sosnovy Bor, Leningrad region, 188540, Russia
danilovmf@nioep.ru*

Abstract

The aim of the work is to increase the accuracy of determining the rate constants of gas-phase chemical reactions using numerical methods. The problems of substantiating the choice of regression functions and refining their parameters when determining the temperature dependence of the rate constants of exothermic reactions are solved. The solution methods are aimed at identifying the components of uncertainty of the regression parameters due to systematic effects, with their subsequent elimination or compensation. Based on the results of the numerical studies, the features of applying the Arrhenius law to approximate the temperature dependences of exothermic reactions are determined. Despite the universal form of the law in the field of chemical reaction kinetics, the appropriateness of using the Arrhenius law as a universal model can be questioned in the regression analysis of experimental data. It is established that an unjustified choice of the regression model serves as a source of additional uncertainty of the regression parameters, the revealed correlation dependence of the parameters is due to the excessive complexity of the model. It is shown that a simpler model based on a power function describes the temperature dependence of the rate constants of exothermic reactions quite well. Specific calculations and estimates are performed using the example of the reactions $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ and $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ for temperature values in the range from 150 to 500 K.

Keywords: exothermic reactions, kinetic models, rate constants, Arrhenius law, activation energy.



Dependence of the rate constant of reaction $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$ on temperature

УДК 541.126:127; 544.3

Температурная зависимость констант скорости экзотермических газофазных реакций в области до 500 К

М. Ф. Данилов

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

danilovmf@nioep.ru

Аннотация

Цель работы состоит в повышении точности определения констант скорости газофазных химических реакций численными методами. Решаются задачи обоснования выбора регрессионных функций и уточнения их параметров при определении температурной зависимости констант скорости экзотермических реакций. Способы решения направлены на выявление составляющих неопределенности регрессионных параметров, обусловленных систематическими эффектами, с последующим их устранением или компенсацией. По результатам проведенных численных исследований определены особенности применения закона Аррениуса для аппроксимации температурных зависимостей экзотермических реакций. Несмотря на универсальную форму закона в области кинетики химических реакций, при регрессионном анализе экспериментальных данных целесообразность применения закона Аррениуса в качестве универсальной модели можно поставить под сомнение. Установлено, что необоснованный выбор регрессионной модели служит источником дополнительной неопределенности регрессионных параметров, выявленная корреляционная зависимость параметров обусловлена избыточной сложностью модели. Показано, что более простая модель на основе степенной функции достаточно хорошо описывает температурную зависимость констант скорости экзотермических реакций. Конкретные расчеты и оценки выполнены на примере реакций $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ и $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ для значений температуры в интервале от 150 до 500 К.

Ключевые слова: экзотермические реакции, кинетические модели, константы скорости, закон Аррениуса, энергия активации.

1. Введение

Численные методы обработки экспериментальных результатов активно используются для определения констант скорости газофазных химических реакций и оценки погрешности их значений, см., например, [1–24]. В большинстве указанных работ основное внимание уделяется вероятностно-статистическим методам оценки неопределенности и аппроксимации температурной зависимости констант скорости на основе закона Аррениуса с использованием методов регрессионного анализа. При этом решение задачи, связанной с выбором регрессионных моделей [25], по-прежнему остается ключевой и одной из самых сложных проблем.

Данная работа является продолжением статьи [22], посвященной вопросам оценки главного параметра температурной зависимости – энергии активации. Предпочтение в ней было отдано модели, в соответствии с которой для экзотермических реакций энергия активации E_a равна нулю. В этом случае в соответствии с обобщенной формулой Аррениуса температурная зависимость констант скорости экзотермических реакций будет определяться степенной зависимостью предэкспоненциального множителя.

Цель работы состоит в повышении точности определения констант скорости газозфазных химических реакций численными методами. Решаются задачи обоснования выбора регрессионных функций и уточнения их параметров при определении температурной зависимости констант скорости, проверки и подтверждения принятой модели для энергии активации экзотермических реакций. Конкретные расчеты и оценки выполнены на примере реакций $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ и $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ для значений температуры в интервале от 150 до 500 К.

2. Обзор литературы

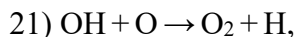
Одной из основных проблем, которая рассматривается в литературе, посвященной математическому моделированию процессов в физико-химической кинетике (см., например, [8, 18–20]) является борьба со сложностью и оптимизация кинетических моделей. Подчеркивается, что задача оптимизации кинетических моделей тесно связана с вопросами оценки неопределенности констант скорости исследуемых химических реакций. При разработке моделей часто используют количественную оценку неопределенности, чтобы узнать больше о неопределенности полной модели и оценить вклад в нее каждой реакции или отдельного параметра реакции. Байесовские методы количественной оценки, см., например, [10], могут определять необходимую и достаточную сложность модели для описания неопределенных экспериментальных данных.

Концептуально самый простой способ оценки неопределенностей модели химической кинетики заключается в том, чтобы случайным образом выбрать функцию плотности вероятности (PDF) всех констант скорости и отобразить из полученного набора PDF неопределенность решения общей газодинамической задачи [18]. Однако, он требует слишком большого числа испытаний, чтобы быть осуществимым для больших моделей, особенно если ищутся вклады отдельных реакций, что является ключом к систематической и эффективной разработке модели. Один из способов преодоления этой проблемы заключается в том, чтобы предварительно отфильтровать параметры [20], которые имеют явно незначительное влияние на результаты с тем, чтобы на этапе более строгого анализа уменьшить вычислительную стоимость последнего.

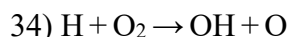
Химические механизмы обычно содержат константы скорости в форме Аррениуса, предполагая, что как предэкспоненциальный фактор A , так и температурная зависимость, закодированная в E и n , могут нести неопределенность; однако многие оценки данных часто просто предоставляют независимые от температуры неопределенности для общего вида констант скорости. Выражение Аррениуса на данном этапе является просто удобной подгоночной формулой, и физика, лежащая в основе его параметризации, давно устарела [18]: в настоящее время допускается, что константы могут быть формально представлены в виде суммы двух обобщенных выражений Аррениуса и т.д. Особенно это касается многостадийных реакций, зависящих от давления, где сложное взаимодействие температуры и давления может привести к кривым $k(T; p = \text{const})$, которые будут иметь минимум или максимум. Текущая практика в оценке неопределенности константы скорости заключается в установлении зависящих от температуры общих факторов неопределенности для констант скорости [5, 7], хотя не всегда достаточно информации, чтобы реализовать эту процедуру.

Теоретические методы кинетики (к ним, в первую очередь, относятся методы теории переходного состояния [26]) обеспечивают относительно простое решение для оценки потенциально двумерных (давление и температура) и коррелированных функций распределения вероятностей констант скорости элементарных реакций. Однако следует отметить, что прогресс в развитии самой теории, ее методов существенно опережает ее достижения в области практического применения теории в интересах более точной оценки констант скорости элементарных химических реакций [18, 26]. Основным методом в этой области по-прежнему остается метод подгонки, подбора подходящих значений констант скорости для обеспечения наилучшего согласия расчетных и экспериментальных параметров моделируемых газодинамических систем.

Особенностью ряда экзотермических реакций и, в частности, реакции



подтвержденной многими исследованиями [3, 27, 28], является снижение константы скорости реакций при повышении температуры газовой среды. Зависимость скорости реакции от температуры характеризуют температурным коэффициентом [30], определяемым как отношение констант скорости реакции при двух температурах, отличающихся одна от другой на 10 К, т.е. величиной $\eta_T = k_{T+5}k_{T-5}^{-1}$. Отмечается, что часто наблюдающиеся случаи $\eta_T < 1$, как правило, относятся к скорости сложной реакции [30], в частности к суммарной скорости прямой и обратной реакции. Однако, в температурном диапазоне до 500 К вклад обратных эндотермических реакций чрезвычайно мал. Поэтому температурный коэффициент $\eta < 1$ реакции 21) в области температур от 150 до 500 К невозможно объяснить влиянием обратной ей реакции



(Здесь и далее применяется способ нумерации реакций, предложенный в [22]).

Следуя [14, 22], примем, что энергия активации экзотермических реакций равна нулю, а эндотермических – разности потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции, и численно равной ее абсолютной величине E . При этом, вопрос о выборе показателя n остается открытым. Модель температурной зависимости констант скорости экзотермических реакций, предложенная в [14],

$$k(T) \approx C \sqrt{0.25 \frac{\pi E}{R} + T} \quad (1)$$

не описывает уменьшение констант скорости реакций с ростом температуры. Таким образом, уточнение зависимости $k(T)$ реакций с температурным коэффициентом $\eta < 1$ является одной из задач настоящей работы.

Анализ данных, представленных в [27, 28], показал, что в области $T \leq 500$ К из 27 экзотермических реакций базового набора [22] у 11 реакций температурная зависимость носит монотонный характер с коэффициентом $\eta < 1$; у 14 реакций $\eta > 1$; у двух реакций: 18) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ и 23) $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, температурная зависимость константы скорости имеет минимум.

К реакциям, которые характеризуются нулевым значением энергии активации применяется термин «безбарьерные реакции» [18]. На наш взгляд, теоретическое обоснование вывода о безбарьерном характере экзотермических реакций связано, в том числе, с проблемой оценки неопределенности констант скорости реакций и коэффициентов их температурной зависимости. В связи с этим отметим, что статистические методы оценки не позволяют выявить составляющие неопределенности, обусловленные систематическими эффектами. В данном случае рекомендуется применять методы оценки неопределенности по типу В [29].

Оценка стандартной неопределенности типа В является методом оценки неопределенности способами, не связанными со статистическим анализом серии наблюдений. Стандартная неопределенность исследуемых величин определяется путем научных суждений, основанных на всей имеющейся информации о возможном характере изменения этих величин [29]. Такие задачи, в частности, имеют отношение к структурной идентификации измерительного процесса, выбору регрессионных моделей для аппроксимации их температурной зависимости [22], влиянию вторичных процессов на конечный результат определения констант скорости [23] и обработки экспериментальных кинетических кривых [24].

Наиболее распространенными в статистической практике являются параметрические регрессионные схемы [25]. При этом подчеркивается, что этап исследования, посвященный выбору общего вида функции регрессии, бесспорно, является ключевым и одним из самых слож-

ных, так как не существует системы стандартных рекомендаций и методов, которые образовывали бы строгую теоретическую базу для его наиболее эффективной реализации.

Наряду с регрессионным анализом в области химической кинетики применяются методы корреляционного анализа. Прежде всего, обращается внимание на существование значительной корреляции между экспериментально измеренными константами скорости реакций [18], поскольку почти никогда не удается изолировать исследуемую реакцию полностью. В [23] оценивается влияние вторичных процессов на результат определения константы скорости исследуемой реакции. Образным определением сложности ситуации в этой области исследований служит так называемый эффект «запутанности химических реакций», который проявляется в процессе определения механизмов и констант реакций вследствие неполного учета вторичных процессов, приводит к росту неопределенности положения экстремумов целевых функций и, как следствие, к существенному росту неустойчивости задачи.

Другая популярная область корреляционного анализа относится к анализу температурных зависимостей констант скорости реакций в форме закона Аррениуса [5–7] и оценки неопределенности параметров этого закона. В ряде работ подчеркивается отсутствие независимости в оценках параметров Аррениуса на основе экспериментальных данных вследствие использования при регрессионном анализе не ортогонального набора функций. Для решения этой проблемы предлагаются специальные методы ортогонализации [17], которые позволяют построить обоснованные оценки достоверности и определить доверительные интервалы для коэффициентов закона Аррениуса.

Можно выделить следующие типы прикладных целей статистического исследования зависимостей [25]: установление самого факта наличия статистически значимой связи между величинами и выявление физических механизмов причинных связей. При выборе общего вида функции регрессии необходимо максимальное использование априорной информации о содержательной (физической) сущности анализируемой зависимости; выполнение предварительного анализа структуры исходных данных, на основании которых конструируется искомая зависимость; применение статистических приемов обработки исходных данных, позволяющих сделать наилучший выбор из нескольких сравниваемых вариантов.

Так, например, в [24] при решении задачи обработки экспериментальных кинетических кривых рассматривались 4 альтернативных вида регрессионных функции и 2 дополняющих друг друга критерия качества (2 типа целевых функций). Один из критериев качества, построенный на основе требования «инвариантности измеряемой величины» [22, 23] позволил заполнить тонкую настройку кинетической модели измерительного процесса и получить при обработке кинетической кривой [3] дополнительный объем информации как об основных, так и о вторичных процессах. Первичный отбор регрессионных функций производился на основе численного моделирования измерительного процесса с учетом 58 реакций базового набора [22, 23] и анализа полученных результатов.

В свою очередь, для максимального использования априорной информации о физической сущности температурной зависимости констант скорости газозофазных химических реакций, на наш взгляд, более всего подходят теория столкновений и динамика молекулярных реакций, адаптированные для прикладных исследований.

3. Элементы теории столкновений и динамики молекулярных реакций

Вопросы динамики молекулярных реакций рассмотрены в [31–33]. Простейший вариант зависимости констант скорости газозофазных химических реакций от температуры $k(T)$ основан на модели жестких сфер, в соответствии с которой в рамках классической механики полное сечение столкновения принимается равным πd^2 , где d – радиус сферы. Согласно этой модели, реакция происходит, если энергия столкновений вдоль линии центров превышает пороговое значение E_0 . В этом случае применяется известное уравнение Траутца – Льюиса

$$k(T) = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (2)$$

где μ – приведенная масса сталкивающихся частиц; k – постоянная Больцмана.

К его несомненным достоинствам можно отнести простоту и наглядность. Но эта модель не описывает случай безбарьерных реакций ($E_0 = 0$), константы которых уменьшаются с ростом температуры, см., например, [3]. Кроме того, реальная величина константы может заметно отличаться от той, что предсказывает (2). Для устранения этого расхождения вводятся так называемые стерические или геометрические факторы [31, 32]. Принято считать, что эти феноменологические множители учитывают анизотропию взаимодействия, «правильную» пространственную ориентацию молекул при столкновении и тем самым характеризуют эффективность реакции при одном столкновении [31].

Здесь необходимо указать, что в ряде случаев для объяснения стерических коэффициентов наряду с влиянием «пространственной ориентации молекул» подходят также и туннельные явления, но детальное рассмотрение этого интересного вопроса выходит за рамки настоящей работы. Отметим только, что роль туннельных явлений в химической физике подробно анализировалась в [34].

Достаточно общее описание констант газофазных химических реакций задается в форме зависимости констант от температуры $k(T)$ при произвольной зависимости сечения процесса от энергии $\sigma(\varepsilon)$

$$k(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon d\varepsilon \quad (3)$$

Здесь ε – энергия относительного движения молекул; предполагается максвелловское распределение сталкивающихся частиц по энергии относительного движения; сечение процесса зависит только от энергии относительного движения сталкивающихся частиц и не зависит от их внутренней энергии.

В [33] приведены оценки констант скорости безбарьерных реакций при заданных аналитических моделях сечений процессов. Для постоянного сечения процесса

$$\sigma(\varepsilon) = \bar{\sigma} = \text{const}, \quad (4)$$

$$k(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \bar{\sigma} \quad (5)$$

Для сечения, убывающего по закону обратного квадратного корня

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{B}{\varepsilon^{1/2}}, \quad (6)$$

$$k(T) = B \left(\frac{2}{\mu} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Для сечения, убывающего по экспоненте

$$\sigma(\varepsilon) = B \exp\left(-\frac{\varepsilon}{E_1}\right), \quad (8)$$

$$k(T) = B \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{E_1}{E_1 + kT} \quad (9)$$

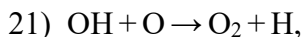
Из трех рассмотренных выше вариантов для объяснения эффекта снижения констант скорости безбарьерных реакций ($E_0 = 0$) при повышении температуры подходит только зависимость (8). Дополнительно рассмотрим комбинированный вариант сечения в виде суммы постоянной (4) и экспоненциальной (8) составляющих

$$\sigma(\varepsilon) = \bar{\sigma} + B \exp\left(-\frac{\varepsilon}{E_1}\right), \quad (10)$$

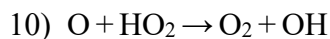
для которого константа скорости реакции соответственно будет иметь вид

$$k(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\bar{\sigma} + B \frac{E_1}{E_1 + kT}\right) \quad (11)$$

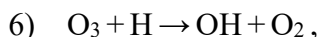
Дальнейшее решение этой задачи зависит от действительного вида сечения $\sigma(\varepsilon)$, который пока можно оценить только теоретически. Из 11 экзотермических реакций базового набора, которые характеризуются коэффициентом $\eta < 1$ наряду с реакцией



в первую очередь, отметим реакции



А из 14 реакций, имеющих коэффициент $\eta > 1$, выделим реакцию



так как вторичные реакции 4), 6), 10) играют заметную роль в процессе измерения константы скорости реакции 21) [23].

В работе [4] реакция 21) названа «ключевой реакцией межзвездной химии», так как она играет очень важную роль в производстве молекулярного кислорода в холодных, темных, межзвездных облаках и в химии атмосферы Земли. На основе теории переходного состояния были выполнены обширные, полностью квантовые, независимые от времени (TID) расчеты сечения реакции при низких энергиях столкновения и константах скорости при низких температурах. Полученные результаты сравниваются с результатами расчетов TID в рамках приближения J-сдвига, расчетов волновых пакетов и расчетов квазиклассических траекторий.

В настоящей работе были построены аппроксимации результатов TID расчета сечения реакции 21) с использованием трех видов регрессионных функций (6), (8) и (10) для целевой функции

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i^N [c_e(t_i) - c_a(t_i)]^2}{c_{e\max}^2 (N-1)}}, \quad (12)$$

здесь $c_e(t_i)$ – исходные значения; $c_a(t_i)$ – значения регрессионной функции; N – число точек.

Наилучшее приближение было получено для функции (10). Тогда согласно полученному результату вид температурной зависимости может описываться выражением (11). Чтобы проверить этот вывод, перейдем к анализу экспериментальных результатов, полученных при измерении констант скорости реакции 21) для температурного диапазона от 150 до 500 К.

4. Регрессионный анализ экспериментальных результатов

Как известно, наиболее простую и распространенную зависимость константы скорости химической реакции от температуры дает формула Аррениуса

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (13)$$

и ее обобщения, один из вариантов которых приведен в [27]

$$k(T) = A(T/298)^n \exp(-E_a/RT), \quad (14)$$

где A – постоянный предэкспоненциальный множитель; n – безразмерный показатель степени в температурном факторе предэкспоненциального множителя; E_a – энергия активации элементарной реакции; R – универсальная газовая постоянная. И, наконец, при $n = 0$ и $E_a = 0$ константа скорости не зависит от температуры.

$$k(T) = A \quad (15)$$

Согласно принятой рабочей гипотезе [22], показатель степени n является единственным параметром, который определяет температурную зависимость экзотермических реакций, так как при $E_a = 0$ закон Аррениуса принимает более простой вид

$$k(T) = A(T/298)^n \quad (16)$$

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты определения константы скорости реакции 21) в области температур от 150 К до 500 К, взятые из [3]. Пунктирной линией обозначена аппроксимация [3] с использованием обобщенной формулы Аррениуса (без нормирования на температуру $T = 298$ К), линией синего цвета – наша аппроксимация с использованием регрессионной функции (16); красного цвета – с использованием регрессионной функции (17)

$$k(T) = A(T/298)^n + A^0 \quad (17)$$

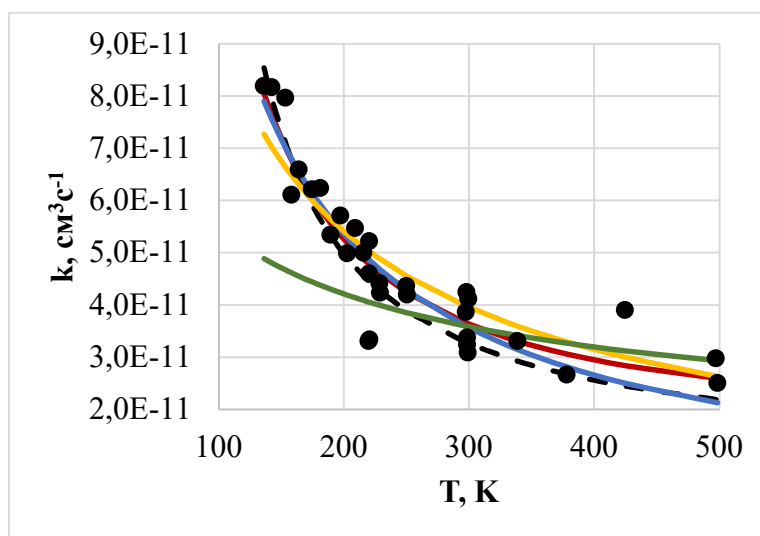


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции 21) от температуры; точки – экспериментальные данные; пунктирная линия – аппроксимация [3]; линия зеленого цвета – функция (11); синего – функция (16); красного – функция (17); желтого – расчет на основе (3)

Из всех представленных вариантов самый точный результат был получен при использовании регрессионной функции (17) с параметрами из табл. 1, а наименее точный – для регрессионной функции (11). Таким образом, сечение реакции вида (10) плохо согласуется с экспериментальными данными по константе скорости исследуемой реакции. Чтобы получить более точную информацию о сечении реакции, представим выражение (3) в качестве интегрального уравнения, которое будем решать относительно $\sigma(\varepsilon)$ численно, методом подбора [36].

Таблица 1

Результаты аппроксимации

Параметры	Функция регрессии			
	[3]	(11)	(16)	(17)
$A, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	1.12×10^{-10}	-	3.58×10^{-11}	1.96×10^{-11}
n	-0.32	-	-1.01	-1.50
$E_a/R, \text{К}$	-177	-	-	-
$A_0, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	-	-	-	1.69×10^{-11}
$B, \text{см}^2$	-	6.10×10^{-15}	-	-
$E_1, \text{Дж}$	-	3.00×10^{-19}	-	-
$\bar{\sigma}, \text{см}^2$	-	1.15×10^{-22}	-	-
$\delta_{\min}$	0.075	0.117	0.075	0.068

Для этого в методе наименьших квадратов (МНК), используя целевую функцию (12), а в качестве модели регрессии – правую часть выражения (3), будем искать решение в следующем виде:

$$\sigma(\varepsilon) = C(\varepsilon/\varepsilon_0)^s, \quad (18)$$

где C и s – параметры, значения которых надо найти, полагая для определенности $\varepsilon_0 = 0.026$ эВ, что соответствует энергии kT при температуре примерно 300 К. Наилучшие результаты с $\delta = 0.082$ были получены для $C = 3.4 \text{ \AA}^2$ и $s = -1.31$ (рис. 2). Отметим, что параметр C по порядку величины соответствует газокинетическому сечению молекул.

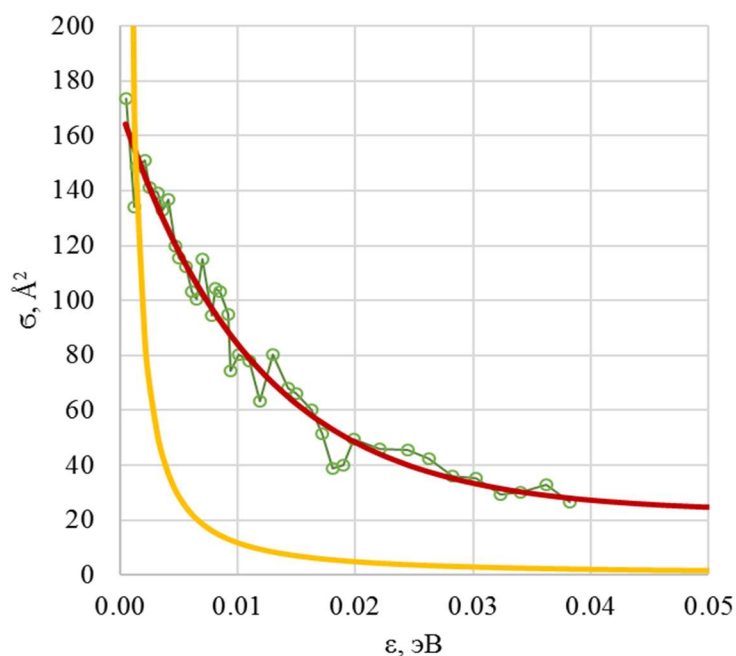


Рис. 2. Сечение реакции. Зеленый цвет – TID расчет; красный – аппроксимация по модели (10); желтый – расчет по модели (18)

Полученное сечение существенно меньше сечения [4], но при этом более точно описывает зависимость константы скорости реакции (21) от температуры в диапазоне от 150 до 300 К

(рис. 3). Несоответствие данных по константе реакции 21) и результатов расчета сечения реакции, представленных в [4], по-видимому, объясняется неточностями масштабирования по оси энергий при построении графика зависимости сечения реакции от энергии.

Аппроксимируя выявленную температурную зависимость методом наименьших квадратов с помощью регрессионной модели (16), получим $n = -0.75$. Таким образом, для константы скорости реакции 21) мы получили три значения параметра n : -1.50 , -1.01 и -0.75 . Значения показателя степени n , представленные в [27, 28] для экзотермических реакций, выведем на график (рис. 4). Большая часть данных, приведенных на рисунке, принадлежит интервалу значений от -3 до $+3$. Три точки, выходящие из этого интервала, отмечены на графике красным цветом. Желтым цветом выделены точки, полученные в настоящей работе. Для сравнения проанализируем значения параметра n температурных зависимостей тех экзотермических реакций, представленных в базе данных [27] и обзоре [28], которые соответствуют модели (16). Полученные результаты на рис. 4 показаны зеленым цветом.

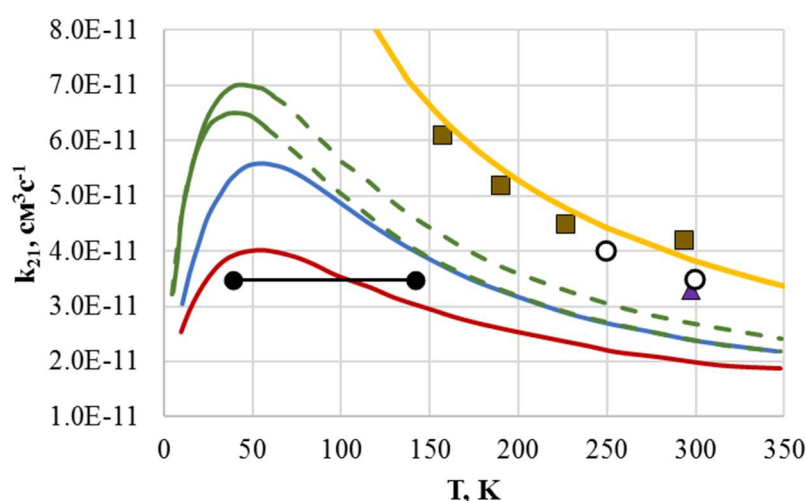


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции 21); точки – экспериментальные данные [4]; сплошные линии зеленого цвета – расчет TID [4]; пунктирные – TID+J-shifting [4]; синего – J-shifting [4]; красного – метод QCT [4]; желтого – расчет по модели (3) с использованием сечения (18)

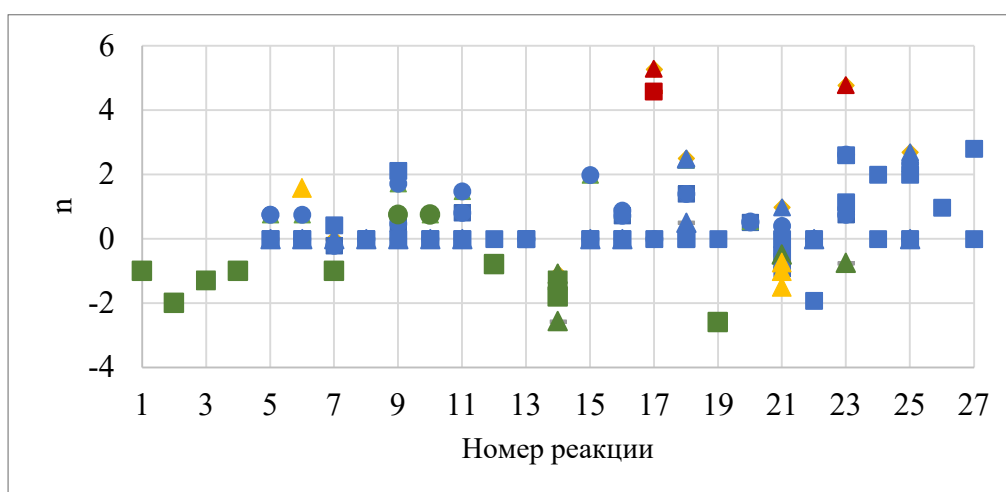


Рис. 4. Показатели степени предэкспоненциального множителя. Квадратами представлены данные обзоров, треугольниками – эксперимент, кружками – теория

Отдельный интерес представляют экзотермические реакции, константы скорости которых увеличиваются с ростом температуры. Среди них, прежде всего, выделим реакцию 6), которая является основной вторичной реакцией [2, 3, 23] в процессе измерения константы скорости реакции 21).

На рис. 5 представлены экспериментальные данные зависимости константы скорости реакции 6) и результаты ее аппроксимации тремя способами. Экспериментальные результаты и первый способ аппроксимации взяты из работы [35]. Этот способ традиционно использует закон Аррениуса. Полученные значения параметров $A = 1.5 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $E_a/R = 499 \text{ К}$ обеспечивают минимальное значение целевой функции (12) $\delta \approx 0.026$.

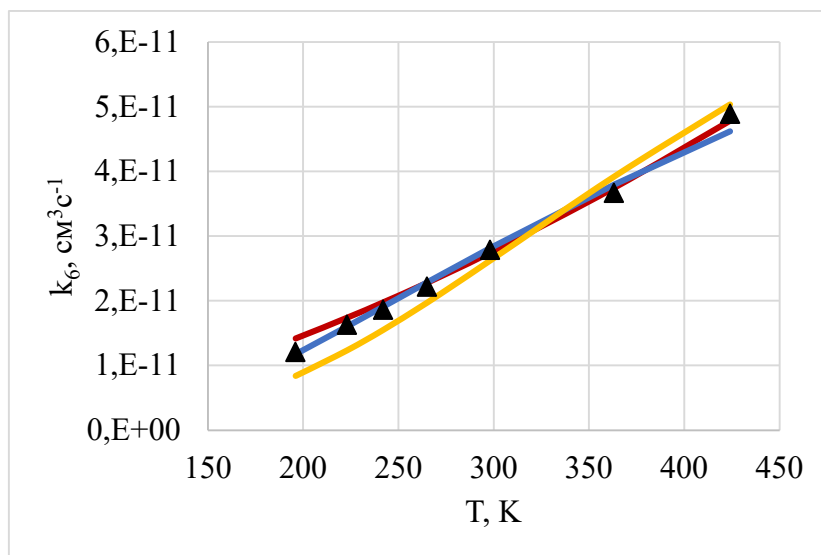


Рис. 5. Температурная зависимость реакции 6); точки — эксперимент; синяя линия — аппроксимация с использованием регрессионной функции (13) [35]; красная — с применением регрессионной функции (16); желтая — результат решения уравнения (3)

Для параметров $A = 2.74 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $n = 1.575$ при использовании регрессионной модели (16) $\delta \approx 0.025$. При численном решении интегрального уравнения (3) относительно $\sigma(\varepsilon)$ наилучший результат вида (18) получается при $C \approx 0.07 \text{ Å}^2$, $\varepsilon_0 = 0.026 \text{ эВ}$, $s = 2.91$ и $\delta \approx 0.062$. Тогда при $\varepsilon = 0.26 \text{ эВ}$ $\sigma(\varepsilon) \approx 0.07 \text{ Å}^2$. Этот результат можно связать со стерическим фактором, значение которого $\sim 10^{-2}$ находится в допустимых пределах для данной характеристики химических реакций. Подчеркнем, что полученная аппроксимация сечения реакции справедлива в ограниченном диапазоне температур от 150 до 500 К.

Как уже отмечалось выше, ковариационные методы анализа данных широко используются для оценок зависимости неопределенности констант скорости реакций от температуры, см., например, [5–7, 10], но информации, характеризующей обстоятельства и причинные механизмы формирования корреляционных зависимостей, в известной нам литературе недостаточно. Постараемся частично восполнить этот пробел и оценить корреляцию экспериментально определяемых значений параметров Аррениуса, ее характер и возможную причину.

При предварительном анализе корреляционных зависимостей параметров Аррениуса ограничимся приближенным методом, связанным с изучением «геометрии» парных корреляционных полей [25]. Под корреляционным полем переменных (u, v) понимается графическое представление имеющихся измерений $(u_1, v_1), (u_2, v_2), \dots (u_n, v_n)$ этих переменных в плоскости u, v . В качестве объекта исследования рассмотрим параметры $A, E_a/R$ и массив данных по константам экзотермических реакций [27]. Анализ этих данных указывает на существование общей закономерности для значительного числа экзотермических реакций: между значениями

параметров A и E_a/R существует устойчивая связь, характерная тем, что при возрастании параметра E_a/R растет параметр A (рис. 6 и 7).

Подобные зависимости установлены для 16 экзотермических реакций из базового набора [22], для которых были найдены соответствующие данные [27]. В табл. 2 представлены минимальные и максимальные значения параметра E/R и соответствующие им значения параметра A для всех указанных выше экзотермических реакций из базового набора.

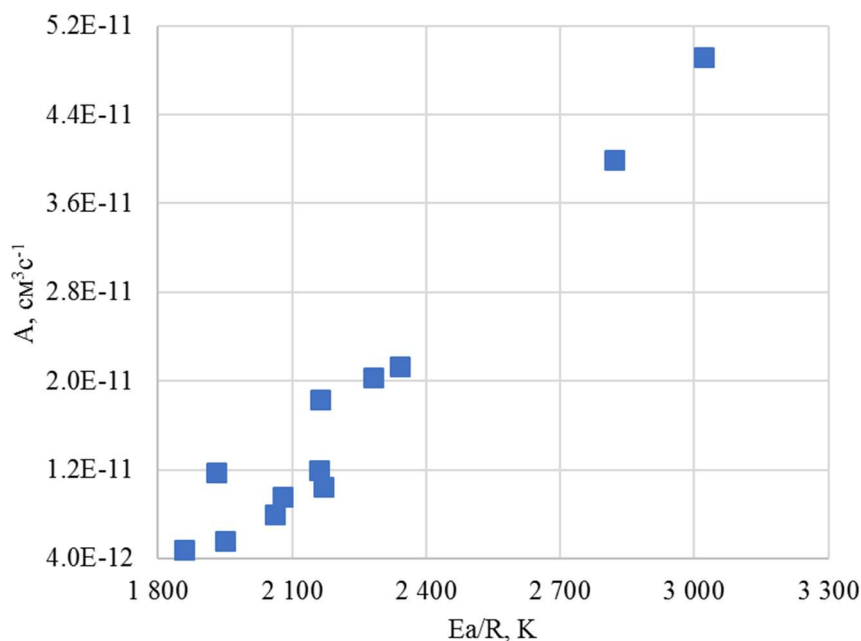


Рис. 6. Корреляционная зависимость параметров Аррениуса для константы скорости реакции 5) $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$

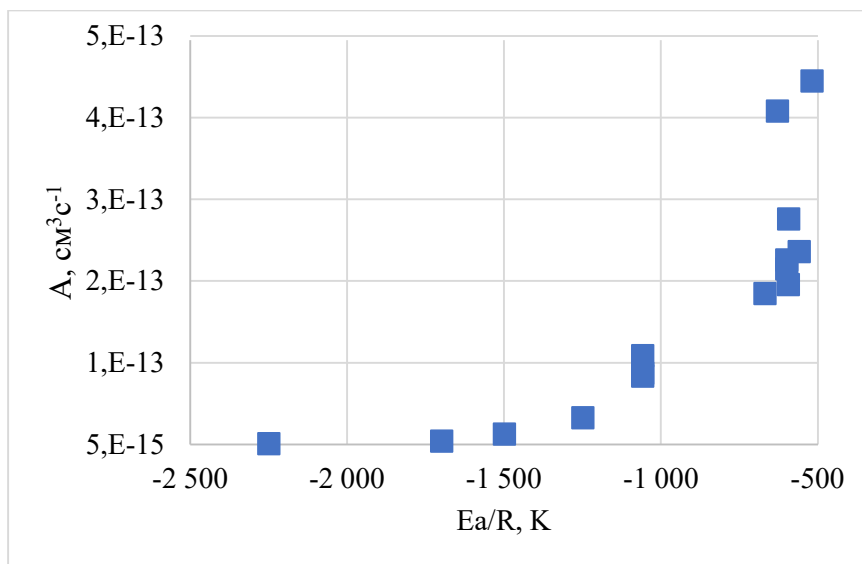


Рис. 7. Корреляционная зависимость параметров Аррениуса для константы скорости реакции 13) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

Таблица 2

Минимаксные значения параметров Аррениуса

Реакции	Параметры			
	$E_{a_{\min}}/R, \text{ К}$	$E_{a_{\min}}/R, \text{ К}$	$A(E_{a_{\min}}), \text{ см}^3\text{с}^{-1}$	$A(E_{a_{\min}}), \text{ см}^3\text{с}^{-1}$
5)	1860	3020	4.82×10^{-12}	4.92×10^{-11}
6)	367	516	9.90×10^{-11}	1.50×10^{-10}
7)	-416	503	1.69×10^{-11}	8.30×10^{-11}
8)	1800	4720	1.66×10^{-11}	1.33×10^{-9}
9)	-200	1070	1.69×10^{-12}	1.10×10^{-10}
10)	-229	503	2.70×10^{-11}	8.30×10^{-11}
11)	866	914	5.00×10^{-11}	9.13×10^{-11}
13)	-2250	-520	6.26×10^{-15}	4.50×10^{-13}
15)	419	1230	3.07×10^{-13}	2.51×10^{-12}
16)	87	956	4.68×10^{-11}	4.15×10^{-10}
17)	500	1410	1.10×10^{-14}	1.66×10^{-13}
18)	-285	722	6.80×10^{-13}	1.30×10^{-11}
21)	-120	503	2.01×10^{-11}	9.33×10^{-11}
22)	1890	5940	2.81×10^{-12}	6.91×10^{-10}
23)	-2100	3520	7.10×10^{-13}	9.13×10^{-11}
25)	1040	4980	8.40×10^{-13}	4.55×10^{-10}

На рис. 8 приведена корреляционная зависимость относительных значений параметров Аррениуса, определяемым для каждой из 16 реакций по следующим формулам

$$A_r = \frac{A - A_{\min}}{A_{\max} - A_{\min}}, \quad (19)$$

$$\left(\frac{E_a}{R} \right)_r = \frac{(E_a/R) - (E_a/R)_{\min}}{(E_a/R)_{\max} - (E_a/R)_{\min}} \quad (20)$$

Значком красного цвета отмечено значение параметра A_r константы реакции 6), величина которой $1.75 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ для $T = 298 \text{ К}$ значительно выделяется из общего ряда других значений константы этой реакции, приведенных в [27] и близких к рекомендованному $2.80 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ (см. рис. 5 и [23]).

В остальном рис. 8 наглядно иллюстрирует корреляционную зависимость параметров регрессионной функции вида (13) и дополняет данные для всех 16 реакций, представленных в таб. 3. Отличие здесь заключается в том, что если в табл. 3 ранжирование параметров выполнялось отдельно для каждой реакции, то для рис. 8 относительные значения параметров ранжировались для всех представленных реакций одновременно.

5. Анализ и обсуждение результатов

Подходы к решению задач в настоящей работе, в отличие от традиционных статистических методов, направлены, в первую очередь, на выявление составляющих неопределенности, обусловленных систематическими эффектами, с последующим их устранением или компенсацией. На наш взгляд, только при этом условии возможна эффективная реализация оценок

неопределенности по типу А [29]. Другими словами, в идеальном варианте оценки неопределенности по типу В должны предшествовать оценкам неопределенности по типу А.

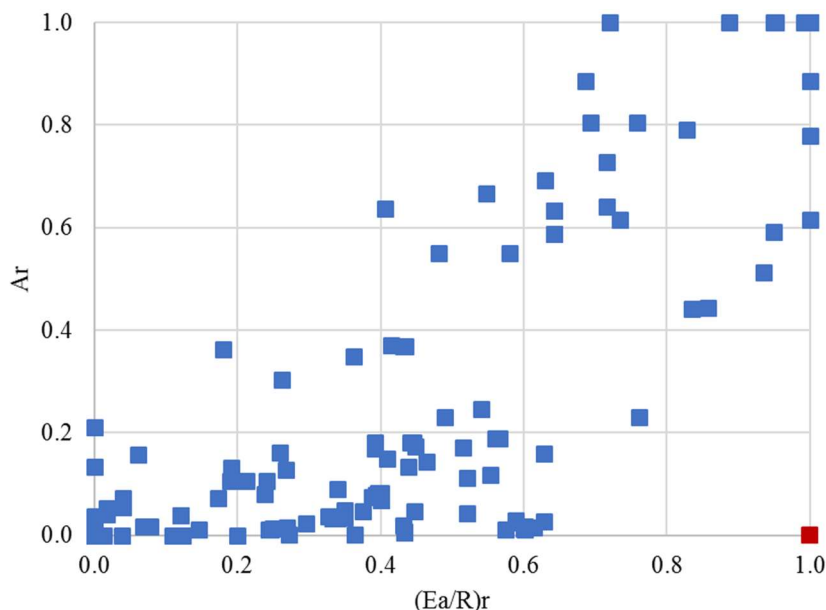


Рис. 8. Корреляционная зависимость относительных значений параметров Аррениуса

Прежде всего, определим, какое влияние на результаты анализа оказывает выбор регрессионной модели. Еще раз отметим, что исходная формула Аррениуса (13) является следствием обобщенной (14) при показателе степени $n = 0$. Также как при $E_a = 0$ зависимость константы скорости от температуры принимает степенной вид (16). В статье [22] основное внимание было уделено вопросам оценки главного параметра температурной зависимости – энергии активации. Предпочтение в ней было отдано модели [14], в соответствии с которой для экзотермических реакций энергия активации E_a равна нулю. При ранжировании реакций по разности потенциальных энергий конечного и начального состояний легко видеть, что эта модель достаточно точно описывает общую тенденцию изменения экспериментальных значений энергии активации [22] и констант реакций [23] в зависимости от разности полных энергий диссоциации молекул. Так, например, для экзотермических реакций среднее значение энергии активации близко к нулю. Для эндотермических реакций среднее значение энергии активации пропорционально разности потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции.

Здесь следует подчеркнуть, что несмотря на универсальную форму закона Аррениуса в области кинетики химических реакций, при регрессионном анализе экспериментальных данных целесообразность применения закона вида (13) или (14) в качестве универсальной модели можно поставить под сомнение. Действительно, необоснованный выбор регрессионной модели служит источником дополнительной неопределенности регрессионных параметров. В частности, представленные выше результаты показывают, что для реакций 21) и 6) регрессионные модели общего вида (13) или (14), применяемые для анализа температурных зависимостей констант скорости, не имеют каких-либо преимуществ перед более простыми моделями (16) или (17), см. рис. 1 и 5.

В качестве основной гипотезы для объяснения данных, представленных на рис. 6–8 и табл. 2, рассмотрим утверждение, что наблюдаемые корреляционные связи обусловлены отклонениями энергии активации экзотермических реакций от присущего им нулевого значения [22], которые компенсируются соответствующими изменениями предэкспоненциального множителя A таким образом, чтобы значения констант скорости реакций, оцениваемые на основе

регрессионной модели (13), оставались в исходном доверительном интервале. Так, например, изменение параметра E_a/R для реакции 5) от 1900 до 3000 К при постоянном предэкспоненциальном множителе A приведет к снижению константы скорости почти в 50 раз, а реально – только в 9 раз; для реакции 13) изменение этого параметра от –2250 до –520 К при постоянном предэкспоненциальном множителе A приведет к снижению константы скорости более, чем в 300 раз, а реально – только в 8 раз, см. рис. 6, 7.

Отметим также, что получение отрицательных значений энергии активации при обработке экспериментальных данных для экзотермических реакций, см. рис. 7 и табл. 2, физически ничем не обосновано. Его можно списать только на неадекватный выбор регрессионной модели. По существу, ценность точного определения отдельных параметров Аррениуса относительно невелика, потому что, прежде всего, их необходимо рассматривать, как единый набор значений, определяющий константу скорости реакции для заданной температуры. Аналогично тому, как набор значений констант скорости химических реакций в 3D-модели конкретного физического устройства представляет собой единое целое [8].

Монотонный характер температурных зависимостей констант скорости ряда реакций в ограниченном диапазоне температур, скорее всего, связан с отсутствием существенного влияния обратных реакций. В то время, как температурная зависимость в широком температурном диапазоне, имеющая экстремумы, формируется за счет влияния обратных реакций или относится к случаю сложной реакции [30].

В свою очередь, величина температурного коэффициента η_T определяется сечением реакции $\sigma(\varepsilon)$. Сравнивая сечения экзотермических реакций, константы которых убывают с ростом температуры, с реакциями, константы которых растут с увеличением температуры, можно сделать вывод, что истинно «безбарьерными реакциями» являются реакции первой группы. Реакции второй группы, скорее всего, имеют порог отличный от нуля, для определения которого требуется более тщательный отбор подходящих регрессионных функций.

В [34] отмечается, что теория безызлучательных переходов приводит к выводу о возможности сильного сужения и снижения активационного барьера. Поэтому в более широком смысле можно говорить о молекулярном туннелировании как о процессе, осуществляемом как путем проникновения тяжелых частиц сквозь активационный барьер, так и посредством уничтожения этого барьера за счет межмолекулярного движения. Здесь учитывается роль не только высокочастотных внутримолекулярных, но и низкочастотных межмолекулярных колебаний, которые могут приводить к уменьшению высоты и ширины активационного энергетического барьера «вплоть до полного его исчезновения».

Таким образом, аккуратный и детальный учет этих явлений может дать в руки исследователей инструмент для подтверждения гипотезы об отсутствии активационного барьера [14, 22] или о значительном его снижении у экзотермических реакций, протекающих в смеси H_2 и O_2 . В дальнейшем при обсуждении данной проблемы под туннельным эффектом в широком смысле следует подразумевать возможность процесса активной трансформации энергетического барьера.

6. Заключение

На примере реакций $OH + O \rightarrow O_2 + H$ и $O_3 + H \rightarrow OH + O_2$ предпринята попытка найти зависимости между отдельными блоками данных по результатам эмпирических, численных и теоретических исследований в области кинетики экзотермических газофазных реакций. На необходимость и актуальность такого комплексного подхода при исследовании химической кинетики процессов горения, в частности, указывается в [18]. Способы решения задач, поставленных в настоящей работе, нацелены на выявление составляющих неопределенности, обусловленных систематическими эффектами, с последующим их устранением или компенсацией.

Отрицательные значения параметра E_a регрессионной функции (13), полученные при аппроксимации температурной зависимости экзотермических реакций, не отражают объективной информации об энергии активации реакций. Скорее всего, они являются результатом необоснованного выбора регрессионной функции. Показано, что регрессионные функции вида (13) не дают преимуществ перед более простыми функциями (16), (17). Степенная зависимость констант скорости вида (16) или (17) достаточно хорошо описывает реакции с температурными коэффициентами η_T , как меньше, так и больше единицы, значение которых определяется знаком показателя степени n и видом сечения реакции $\sigma(\varepsilon)$. Полученные результаты согласуются с положением о равенстве нулю энергии активации экзотермических реакций, константы которых уменьшаются с ростом температуры. Для других экзотермических реакций это условие следует проверить более тщательно, используя совместно специальные методы регрессионного анализа и теории переходного состояния.

С позиций теории переходного состояния устранить противоречия между теоретическими результатами, эмпирическими данными и построить модель, адекватную физической реальности, возможно при условии детального рассмотрения квантово-механических явлений, лежащих в основе химических реакций и учитывающих активную трансформацию энергетических барьеров за счет высокочастотных внутримолекулярных и низкочастотных межмолекулярных колебаний [34].

Литература

1. Harding L. B., Maergoiz A. I., Troe J., and Ushakov V. G. Statistical rate theory for the $\text{HO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2$ reaction system: SACM/CT calculations between 0 and 5000 K // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. No 24. Pp. 11019–11034. <http://doi.org/10.1063/1.1314374>
2. Robertson Robert, Smith Gregory P. Photolytic measurement of the $\text{O} + \text{OH}$ rate constant at 295 K // Chemical Physics Letters. 2002. Vol. 358. Pp. 157–162.
3. Robertson Robert, Smith Gregory P. Temperature Dependence of $\text{O} + \text{OH}$ at 136–377 K Using Ozone Photolysis // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. Pp. 6673–6679.
4. Lique F., Jorfi M., Honvault P., Halvick P., Lin S. Y., Guo H., Xie D. Q., Dagdigian P. J., Klos J., Alexander M. H. $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$: A key reaction for interstellar chemistry. New theoretical results and comparison with experiment // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. No 22. P. 221104. <https://doi.org/10.1063/1.3274226>
5. Nagy T., Turányi T. Uncertainty of Arrhenius Parameters // International Journal of Chemical Kinetics. 2011. Vol. 43. No. 7. Pp. 359–378. DOI: 10.1002/kin.20551
6. Nagy T., Turányi T. Determination of the uncertainty domain of the Arrhenius parameters needed for the investigation of combustion kinetic models // Reliability Engineering and System Safety. 2012. Vol. 107. Pp. 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.ress.2011.06.009>
7. Turányi T., Nagy T., Zsély I. GY., Cserháti M., Varga T., Szabó B. T., Sedyó I., Kiss P. T., Zempléni A., Curran H. J. Determination of Rate Parameters Based on Both Direct and Indirect Measurements // International Journal of Chemical Kinetics. 2012. Vol. 44. No. 5. Pp. 284–302. DOI: 10.1002/kin.20717
8. 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
9. Tomlin Alison S. The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling // Proceedings of the Combustion Institute. 2013. Vol. 34. No. 1. Pp. 159–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.043>
10. Miki Kenji, Cheung Sai Hung, Prudencio Ernesto E., Varghese Philip L. Using Bayesian analysis to quantify uncertainties in the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ reaction // Combustion and Flame. 2013. Vol. 160. No. 5. Pp. 861–869. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.020>

11. Nagy T., Valkó E., Sedyó I., Zsély I. Gy., Pilling M. J., Turányi T. Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H₂ and syngas combustion systems // *Combustion and Flame*. 2015. Vol. 162. Pp. 2059–2076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.01.005>
12. Varga T., Nagy T., Olm C., Zsély I. Gy., Pálvolgyi R., Valkó E., Vincze G., Cserhádi M., Curran H. J., Turányi T. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2015. Vol. 35. No. 7. Pp. 589–596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.071>
13. Varga T., Olm C., Nagy T., Zsély I. Gy., Valkó E., Pálvolgyi R., Curran H. J., Turányi T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach // *International Journal of Chemical Kinetics*. 2016. Vol. 48. No. 8. Pp. 407–422. DOI 10.1002/kin.21006
14. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // *Математическое моделирование*. 2016. Том 28. № 8, с. 46–64. <https://www.mathnet.ru/mm3757>
15. Hickson K., Suleimanov Y. V. Low-Temperature Experimental and Theoretical Rate Constants for the O(¹D)+H₂ Reaction // *Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 121. No. 9. Pp. 1916–1923. <https://hal.science/hal-03105472v1>
16. Chun-Hung Wang, Artēm E. Masunov, Timothy C. Allison, Sungho Chang, Chansun Lim, Yulin Jin, Subith S. Vasu. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule H+O₂ ⇌ HO+O and H+O₂ ⇌ HO₂ // *J. Phys. Chem. A*. 2019. Vol. 123. No. 50. Pp. 10772–10781. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b08789
17. Белов А. А., Калиткин Н. Н. Метод обработки экспериментальных данных по скоростям химических реакций в малоатомных газах // *ЖВМ и МФ*. 2020. Том 60. № 7. С. 1239–1247. DOI: 10.31857/S0044466920070042
18. James A. Miller, Raghu Sivaramakrishnan, Yujie Tao, C. Franklin Goldsmith, Michael P. Burke, Ahren W. Jasper, Nils Hansen, Nicole J. Labbe, Peter Glarborg, and Judit Zádor. Combustion Chemistry in the Twenty-First Century: Developing Theory-Informed Chemical Kinetics Models // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2021. Vol. 83, p. 100886. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100886
19. Goitom S. K., Papp M., Kovács M., Nagy T., Zsély I. Gy., Turányi T., Pál L. Efficient numerical methods for the optimization of large kinetic reaction mechanisms // *Combustion Theory and Modelling*. 2022. DOI: 10.1080/13647830.2022.2110945
20. Kovács M., Papp M., Turányi T., Nagy T. A novel active parameter selection strategy for the efficient optimization of combustion mechanisms // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2022.
21. Jian J., Hashemi H., Wu H., Jasper A. W., Glarborg P. A reaction mechanism for ozone dissociation and reaction with hydrogen at elevated temperature // *Fuel*. 2022. Vol. 322, 124138 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124138>
22. Данилов М. Ф. Анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газофазных химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т. 24, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032>
23. Данилов М. Ф. Оценка влияния вторичных процессов на результат измерения констант скорости газофазных химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т. 24, вып. 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1074/>
24. Данилов М. Ф. Процедура обработки экспериментальных кинетических кривых для определения констант скорости газофазных химических реакций // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2024. Т. 25, вып. 7. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-7/articles/1164>
25. 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.
26. Donald G. Truhlar, Bruce C. Garrett, Stephen J. Klippenstein. Current Status of Transition-State Theory // *J. Phys. Chem*. 1996. Vol. 100. <https://doi.org/10.1021/jp953748q>

27. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
28. Ибрагимова Л. Б., Смехов Г. Д., Шаталов О. П. Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
29. JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data —Guide to the expression of uncertainty in measurement. The International Bureau of Weights and Measures. https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6
30. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд. АН СССР, 1958. 689 с.
31. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
32. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 528 с.
33. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. // Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. 350 с.
34. Гольдманский В. М., Трахтенберг Л. И., Флёрер В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 296 с.
35. Keyser L. F. Absolute Rate Constant and Temperature Dependence of the Reaction between Hydrogen (²S) Atoms and Ozone // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. No. 6. Pp. 645 – 648.
36. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. Изд. 2-е. 284 с.

References

1. Harding L. B., Maergoiz A. I. Troe J., and Ushakov V. G., Statistical rate theory for the HO + O $\rightleftharpoons$ HO₂ $\rightleftharpoons$ H + O₂ reaction system: SACM/CT calculations between 0 and 5000 K, *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 113, pp. 11019–11034. <http://doi.org/10.1063/1.1314374>
2. 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.
3. 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.
4. Lique F., Jorfi M., Honvault P., Halvick P., Lin S.Y., Guo H., Xie D. Q., Dagdigian P. J., J. Kłos, Alexander M. H. O + OH $\rightarrow$ O₂ + H: A key reaction for interstellar chemistry. New theoretical results and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, 221104. <https://doi.org/10.1063/1.3274226>
5. Nagy T., Turányi T. Uncertainty of Arrhenius Parameters. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2011, vol. 43, pp. 359 – 378. DOI 10.1002/kin.20551
6. Nagy T., Turányi T. Determination of the uncertainty domain of the Arrhenius parameters needed for the investigation of combustion kinetic models. *Reliability Engineering and System Safety*, 2012, vol. 107, pp. 29–34.
7. Turányi T., Nagy T., Zsély I. GY., Cserhádi M., Varga T., Szabó B. T., Sedyó I., Kiss P. T., Zempléni A., Curran H. J. Determination of Rate Parameters Based on Both Direct and Indirect Measurements. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2012, vol. 44, pp. 284–302. DOI: 10.1002/kin.20717
8. Zhukov V. P. Verification, Validation, and Testing of Kinetic Mechanisms of Hydrogen Combustion in Fluid-Dynamic Computations. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, vol. 2012, 11 p. Article ID 475607. DOI:10.5402/2012/475607
9. Tomlin Alison S. The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, vol. 34, pp.159–176. DOI:10.1016/j.proci.2012.07.043

10. Miki Kenji, Cheung Sai Hung, Prudencio Ernesto E., Varghese Philip L. Using Bayesian analysis to quantify uncertainties in the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ reaction. *Combustion and Flame*, 2013, vol. 160, pp. 861–869. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.020>
11. Nagy T., Valkó E., Sedyó I., Zsély I. Gy., Pilling M. J., Turányi T. Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H_2 and syngas combustion systems. *Combustion and Flame*, 2015, vol. 162, pp. 2059–2076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.01.005>
12. Varga T., Nagy T., Olm C., Zsély I. Gy., Pálvölgyi R., Valkó E., Vincze G., Cserhádi M., Curran H. J., Turányi T. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015 vol. 35, pp. 589–596. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.071
13. Varga T., Olm C., Nagy T., Zsély I. Gy., Valkó E., Pálvölgyi R., Curran H. J., Turányi T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016, vol. 48, pp. 407–422. DOI 10.1002/kin.21006
14. Belov A. A., Kalitkin N. N., Kuzmina L. V. Chemical kinetics simulation in gases. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017, vol. 9, Iss. 1, pp. 24–39. <https://doi.org/10.1134/S2070048217010057>
15. Hickson K., Suleimanov Y. V. Low-Temperature Experimental and Theoretical Rate Constants for the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ Reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 121, pp. 1916–1923. <https://hal.science/hal-03105472v1>
16. Chun-Hung Wang, Artëm E. Masunov, Timothy C. Allison, Sungho Chang, Chansun Lim, Yui Jin, Subith S. Vasu. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$ and $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$, *J. Phys. Chem. A*, 2019, vol. 123, p. 10772–10781. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b08789
17. Belov A. A., Kalitkin N. N. Method of Processing Experimental Data on the Rates of Chemical Reactions in Low-Atomic Gases, *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 2020, vol. 60, no. 7, pp. 1199–1207. DOI: 10.31857/S0044466920070042
18. James A. Miller, Raghu Sivaramakrishnan, Yujie Tao, C. Franklin Goldsmith, Michael P. Burke, Ahren W. Jasper, Nils Hansen, Nicole J. Labbe, Peter Glarborg, and Judit Zádor. Combustion Chemistry in the Twenty-First Century: Developing Theory-Informed Chemical Kinetics Models, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, vol. 83, p. 100886. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100886
19. Goitom S. K., Papp M., Kovács M., Nagy T., Zsély I. Gy., Turányi T., Pál L., Efficient numerical methods for the optimization of large kinetic reaction mechanisms, *Combustion Theory and Modelling*, 2022. DOI: 10.1080/13647830.2022.2110945
20. Kovács M., Papp M., Turányi T., Nagy T., A novel active parameter selection strategy for the efficient optimization of combustion mechanisms, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2022 DOI: 10.1016/j.proci.2022.07.241
21. Jian J., Hashemi H., Wu H., Jasper A. W., Glarborg P., A reaction mechanism for ozone dissociation and reaction with hydrogen at elevated temperature, *Fuel*, 2022, vol. 322, 124138 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124138>
22. Danilov M. F. Analysis of Two Methods for Estimating the Temperature Dependence of the Gas-Phase Chemical Reaction Rate Constants, *Fluid Dynamics*, 2024, vol. 59, pp. 875–886. DOI: 10.1134/S0015462824602638
23. Danilov M. F. Evaluation of the Influence of Secondary Processes on the Results of the Measurement of Rate Constants of Gas-Phase Chemical Reactions, *Fluid Dynamics*, 2024, vol. 59, pp. 1511–1528. DOI: 10.1134/S0015462824604364
24. Danilov M. F. Procedure for Processing Experimental Kinetic Curves to Determine the Rate Constants of Gas-Phase Chemical Reactions, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2024, vol. 25, iss. 7 [in Russian] <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-7/articles/1164>

25. Aivazyan S. A., Yenyukov I. S., Meshalkin L. D., *Applied Statistics. Study of Relationships*. Reference edition. Edited by prof. S.A. Aivazyan. Finansy i statistika Moscow 1985 [in Russian]
26. Truhlar D. G., Garrett B. C., Klippenstein S. J., Current Status of Transition-State Theory, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 12771–12800. <https://doi.org/10.1021/jp953748q>
27. *NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98*. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
28. Ibragimova L. B., Smekhov G. D., Shatalov O. P., Comparative Analysis of Kinetic Mechanisms of Hydrogen-Oxygen Mixtures, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2009, vol. 8 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
29. *JCGM 100:2008 GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data —Guide to the expression of uncertainty in measurement*. The International Bureau of Weights and Measures. https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6
30. Kondrat'ev V. N., *Kinetics of chemical gas reactions*. M.: Izd. AN SSSR, 1958. 689 p. [in Russian].
31. Kondrat'ev V. N., Nikitin E. E., *Chemical processes in gases*, Moscow, Nauka, 1981, 264 p. [in Russian].
32. Eyring H., Lin S.N., Lin S.M., *Basic Chemical Kinetics*, New York: Wiley, 1980, 493 p.
33. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Computerized Handbook*. Ed. by G.G. Chernyi and S.A. Losev). vol.1, Moscow, Izdatelstvo MGU, 1995. 350 p. [in Russian].
34. Gol'danskii V. M., Trakhtenberg L. I., Flerov V. N., *Tunneling phenomena in chemical physics*, Moscow, Nauka, 1986. 296 p. [in Russian].
35. Keyser L. F., Absolute Rate Constant and Temperature Dependence of the Reaction between Hydrogen (²S) Atoms and Ozone, *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, iss. 6, pp. 645–648.
36. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ya., *Methods for solving ill-posed problems*, Moscow, Nauka, 1979, 284 p. [in Russian].

Статья поступила в редакцию 27 мая 2025 г.