

УДК 519.63

## МЕТОД ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СКОРОСТЯМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МАЛОАТОМНЫХ ГАЗАХ<sup>1)</sup>

© 2020 г. А. А. Белов<sup>1,2,\*</sup>, Н. Н. Калиткин<sup>3,\*\*</sup>

<sup>1</sup> 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, МГУ, Россия

<sup>2</sup> 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, РУДН, Россия

<sup>3</sup> 125047 Москва, Миусская пл., 4, ИПМ РАН, Россия

\*e-mail: aa.belov@physics.msu.ru

\*\*e-mail: kalitkin@imamod.ru

Поступила в редакцию 05.10.2019 г.

Переработанный вариант 05.10.2019 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

Предложен новый метод совместной обработки экспериментальных данных различных лабораторий, основанный на аппроксимации обобщенным законом Аррениуса. Метод использует математический аппарат построения системы функций, ортогональных на заданной системе точек с произвольными весами. Это позволяет оценить доверительные интервалы коэффициентов аппроксимации и правильно определить необходимое для аппроксимации число членов. Метод продемонстрирован на примере тех реакций горения водорода в воздухе, которые существенны при  $T < 1000$  К. Достигнута отличная точность аппроксимации скоростей реакций. Библ. 41. Фиг. 4. Табл. 1.

**Ключевые слова:** химические реакции, горение водорода, скорости реакций, обработка эксперимента, ортогональные многочлены.

**DOI:** 10.31857/S0044466920070042

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Вопросы климатологии и экологии в последние несколько десятков лет привлекают очень большое внимание мировой науки и общественности. Оживленно обсуждаются такие вопросы, как парниковый эффект, кислотные дожди и озоновые дыры [1]. При исследовании этих вопросов широко используют методы математического моделирования, проводя численные расчеты движения газов в атмосфере и химических реакций в них [2]–[5]. Для этого требуется с хорошей точностью знать скорости химических реакций.

Набор реакций и диапазон давлений и температур определяются конкретной экологической задачей. Например, для расчета парникового эффекта необходимы реакции с участием атомов N, O, C и состоящих из них молекул в диапазоне давлений  $p \leq 1$  атм. и температур  $T \leq 400$  К [6]. Для разработки экологически чистых водородных двигателей к этим атомам необходимо добавить H, а диапазон условий увеличить до  $p \sim 100$  атм и  $T \sim 2000$  К [7].

Скорости реакций находят из экспериментальных измерений либо теоретических расчетов. Однако квантово-механические расчеты [8], [9], расчеты по различным вариантам теории переходного состояния [10], [11] и др. носят модельный характер и сами требуют верификации по экспериментальным данным. Поэтому остановимся на экспериментальных измерениях. Основными экспериментальными техниками являются проточные реакторы (для экзотермических реакций) и ударные трубы (для эндотермических реакций) [12]. В таких экспериментах получают значение скорости реакции  $K(T)$  при фиксированных значениях температуры и давления.

Как правило, по каждой реакции имеется много экспериментальных работ различных авторов, причем диапазон условий в них частично перекрывается, частично различается. Обычно

<sup>1)</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 16-11-10001-П.

каждый автор производит обработку своих измерений, используя некоторую аппроксимирующую формулу обобщенного аррениусовского типа.

Из-за неизбежных погрешностей эксперимента результаты различных авторов отличаются друг от друга, причем нередко эти отличия значительны. Одним из коэффициентов обобщенной формулы Аррениуса является энергия активации  $E$ . Даже этот важнейший коэффициент может отличаться у разных авторов достаточно сильно. Например, для реакции  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$  различные авторы дают значение  $E$  в диапазоне от 1.6 эВ [13] до 2.5 эВ [14].

Чтобы нивелировать индивидуальные отклонения отдельных экспериментов, применяют совместные обработки данных из большого количества разных источников. Такие обработки проводятся сотрудниками NIST [15], [16], NASA [17], университета Беркли [18] и публикуются в различных тематических изданиях (например, [19]–[22]). Однако в таких обработках остается неясным, с какой точностью получаются коэффициенты обобщенной формулы Аррениуса. Коэффициенты, даваемые разными коллективами, могут отличаться. В этих работах иногда делаются экспертные оценки точности полученных коэффициентов и коридоров достоверности полученных кривых, однако аккуратный статистический анализ отсутствует.

В данной работе предлагается новый математический метод совместной обработки разных источников, основанный на использовании специально построенных ортогональных многочленов. Он позволяет построить оценки достоверности и определить доверительные интервалы коэффициентов формулы Аррениуса. Метод подробно показан на примере реакции  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$ , и с его помощью построены скорости системы из 20 реакций с участием соединений азота при  $T \leq 1000$  К. Метод обеспечивает отличную точность совместной аппроксимации данных из различных источников.

## 2. МЕТОД ОБРАБОТКИ

Простейшей аппроксимацией для скоростей реакций является формула Аррениуса  $K(T) = A \exp(-E/T)$ , где  $T$  — температура, а  $E$  называют энергией активации. Именно такая формула используется во многих обработках. В переменных  $y = \lg K$ ,  $x = 1/T$  эта зависимость становится линейной  $y = \lg A - Ex$ . Если известны экспериментальные точки  $(T_j, K_j)$ , то константы  $\lg A$  и  $E$  вычисляют обработкой эксперимента методом наименьших квадратов. Такой способ хорош, если экспериментальные точки  $(x_j, y_j)$  с хорошей визуальной точностью ложатся на прямую.

Формула Аррениуса есть простейшая модель. В более сложных химических и квантово-механических моделях предэкспоненциальный множитель имеет вид  $AT^n$  (см., например, [23]). В этих случаях зависимости  $y(x)$  не являются прямыми линиями. Например, для степенного предэкспоненциального члена они переходят в  $y = \lg A - Ex - n \lg x$ . В этом случае параметры  $\lg A$ ,  $E$ ,  $n$  также нетрудно определить методом наименьших квадратов.

Однако как найти погрешности полученных коэффициентов? Пусть известны погрешности экспериментальных точек. Тогда погрешности членов регрессии можно формально определить по правилам статистики. Однако при этом коэффициенты оказываются коррелированными между собой. Это означает, что их погрешности также коррелированы, т.е. нельзя округлять каждый коэффициент в пределах его погрешности независимо от другого. Такое округление может привести к грубым ошибкам.

Обычно в методе наименьших квадратов используют разложение по степеням  $y \approx \alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \dots$ . Однако система степеней неортогональна. Поэтому коэффициенты  $\alpha_n$  будут коррелированными. Для получения некоррелированных коэффициентов нужно раскладывать по ортогональным полиномам [24]. Покажем, как их построить.

Пусть задана совокупность данных  $(x_j, y_j, \delta_j)$ ,  $1 \leq j \leq J$ , где  $\delta_j$  — погрешность ординаты. Тогда для функций  $\phi_n(x)$ ,  $\phi_m(x)$  естественно определяется скалярное произведение на заданной системе точек с заданными погрешностями ординат  $\delta_j$

$$\langle \phi_n, \phi_m \rangle = \sum_{j=1}^J \delta_j^{-2} \phi_n(x_j) \phi_m(x_j). \quad (1)$$

Выберем в качестве  $\phi_n(x)$  многочлен степени  $n$ . Он имеет  $n$  нулей, которые обозначим  $c_{n,m}$ , где  $1 \leq m \leq n$ . Такой многочлен можно записать в виде

$$\phi_n(x) = \prod_{m=1}^n (x - c_{n,m}), \quad \phi_0(x) = 1. \tag{2}$$

Будем последовательно строить многочлены из условия ортогональности ко всем многочленам меньшей степени. Определим средние величины

$$\overline{x^q} = \frac{1}{\Delta} \sum_{j=1}^J \delta_j^{-2} x_j^q, \quad \Delta = \sum_{j=1}^J \delta_j^2. \tag{3}$$

Тогда для многочлена  $\phi_1$  легко получим корень

$$c_{1,1} = \bar{x}. \tag{4}$$

Два корня многочлена  $\phi_2(x)$  легко находятся из квадратного уравнения

$$c^2 + Pc + Q = 0, \quad P = -\frac{\overline{x^3} - \overline{x^2\bar{x}}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}, \quad Q = \frac{\overline{x^3\bar{x}} - \overline{x^2}^2}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}. \tag{5}$$

Для трех корней  $\phi_3(x)$  получается кубическое уравнение, которое можно решить по формуле Кардано или ее тригонометрическому аналогу

$$\begin{aligned} c^3 + Rc^2 + Sc + T &= 0, \\ R &= -\frac{(\overline{x^5} - \overline{x^3x^2})(\overline{x^3} - \overline{x^2\bar{x}}) - (\overline{x^4} - \overline{x^3\bar{x}})(\overline{x^4} - \overline{x^2}^2)}{(\overline{x^4} - \overline{x^2}^2)(\overline{x^2} - \bar{x}^2) - (\overline{x^3} - \overline{x^2\bar{x}})^2}, \\ S &= -R\frac{\overline{x^3} - \overline{x^2\bar{x}}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} - \frac{\overline{x^4} - \overline{x^3\bar{x}}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}, \quad T = -\overline{x^3} - Rx^2 - S\bar{x}. \end{aligned} \tag{6}$$

Аналогично можно находить корни многочленов более высокой степени, хотя они вряд ли потребуются на практике.

Далее вычисляется разложение экспериментальной функции по этим ортогональным многочленам

$$y(x) \approx \sum_{m=1}^n A_m \phi_m(x), \quad A_m = \frac{1}{\Delta} \langle y, \phi_m \rangle \pm \delta A_m, \quad \delta A_m = \frac{1}{\langle \phi_m, \phi_m \rangle}. \tag{7}$$

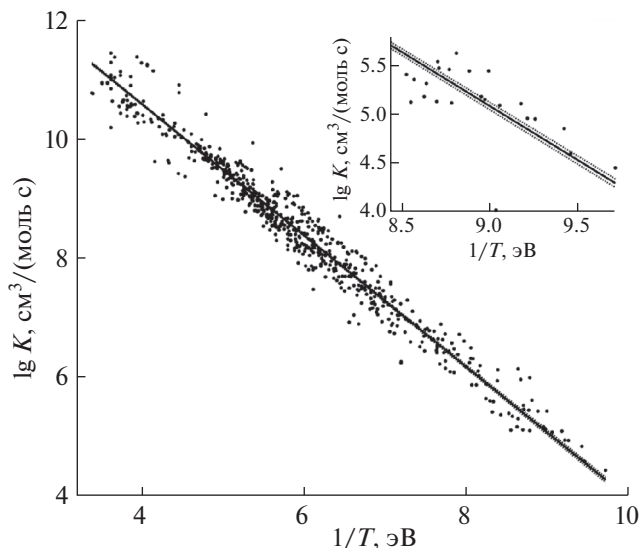
Видно, что такой подход позволяет вычислить не только коэффициенты разложения, но и их доверительные интервалы. Поскольку функции  $\phi_m$  ортогональны, коэффициенты разложения некоррелированы. Поэтому каждый коэффициент можно округлять независимо от других в пределах его доверительного интервала. Коэффициенты  $A_m$  можно считать недостоверными, если  $|A_m| < \delta A_m$ . Недостоверные коэффициенты необходимо отбрасывать и ряд (7) соответственно обрывать.

Для полученной аппроксимации справедливо выражение доверительного коридора:

$$\delta y(x) = \pm \left( \sum_{m=1}^n \delta A_m^2 \phi_m^2(x) \right)^{1/2}, \tag{8}$$

суммируются только члены с достоверными коэффициентами. За пределами крайних экспериментальных точек ширина доверительного коридора (8) быстро увеличивается. Это показывает, что экстраполировать аппроксимирующую кривую опасно.

Описанный метод обработки является математически строгим. Экспертные оценки в нем могут присутствовать только при определении величин  $\delta_j$ .



**Фиг. 1.** Реакция  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$ . Точки – эксперименты [13], [14], [25]–[40]. Сплошная линия – линейная аппроксимация, пунктир – границы ее доверительного интервала (соответствуют двум стандартным уклонениям).

### 3. ПРИМЕР ОБРАБОТКИ

Подробно рассмотрим реакцию  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$ . По ней в базе данных NIST приведены ссылки на 18 оригинальных работ [13], [14], [25]–[40], содержащих в общей сложности ~640 точек. Эти данные в переменных  $1/T - \lg K$  приведены на фиг. 1. Массив точек похож на размытую прямую, хотя местами это размытие значительно. Поэтому разложение по ортогональным многочленам представляется естественным.

Остановимся на оценке погрешности. Если измерения проводятся в проточных реакторах, то температура измеряется непосредственно (термопарой), и погрешность измерения составляет ~2–4 К, которой можно пренебречь, и существенна только погрешность измерения  $K$ . Однако рассматриваемая реакция является эндотермической. Измерения проводятся в ударных трубах, и температура определяется расчетно с погрешностью 20–40 К [27]. Такую погрешность необходимо учитывать, пересчитывая ее в эквивалентную погрешность  $K$  с учетом наклона кривой  $K(T)$ . Дополнительная погрешность равна

$$\tilde{\delta}K = \sqrt{\delta K^2 + (dK/dT \delta T)^2}. \quad (9)$$

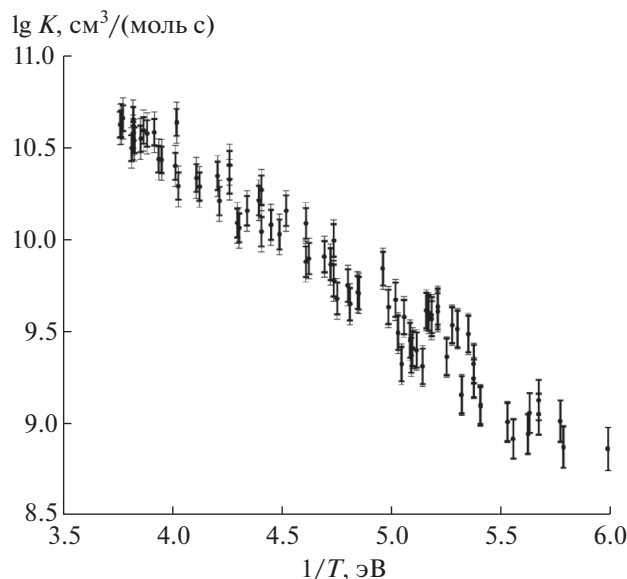
Пример такого пересчета приведен на фиг. 2. Видно, что такое уточнение погрешности вносит ощутимый вклад.

Расчет коэффициентов разложения с их погрешностями по ортогональным полиномам дает

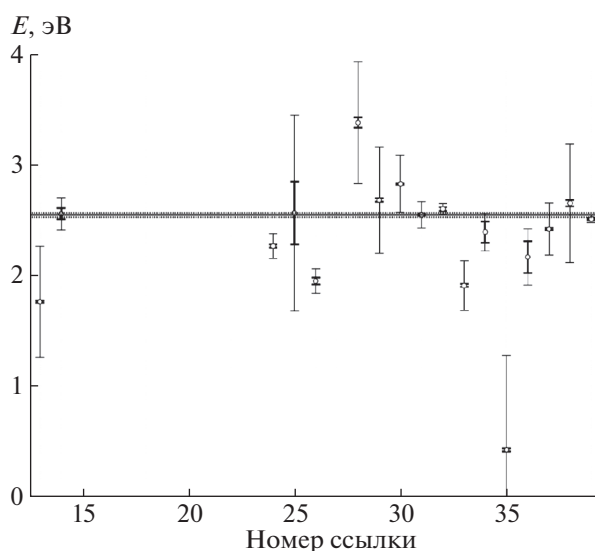
$$A_0 = 8.530 \pm 0.007, \quad A_1 = -1.108 \pm 0.006, \quad A_2 = -0.009 \pm 0.004. \quad (10)$$

Видно, что все выписанные коэффициенты являются достоверными. Однако коэффициент  $A_2$  оказался малым, и его влияние в пределах экспериментальных значений  $x_j$  сопоставимо с влиянием погрешностей коэффициентов  $A_0, A_1$ . Поэтому достаточно оставить только линейную регрессию, т.е. простой закон Аррениуса. Соответствующая прямая приведена на фиг. 1, также показаны границы ее доверительного коридора. Видно, что этот коридор значительно уже массива экспериментальных точек. С визуальной точностью все три линии сливаются, поэтому в целях иллюстрации мы привели небольшой участок графика более крупно.

Описанный алгоритм требует задания оценок погрешности каждой точки. В части оригинальных работ в качестве погрешности выбираются два стандартных уклонения, что соответствует вероятности 95%, а в ряде других – одно стандартное уклонение (вероятность 68%). Иногда оценки погрешности не приводятся.



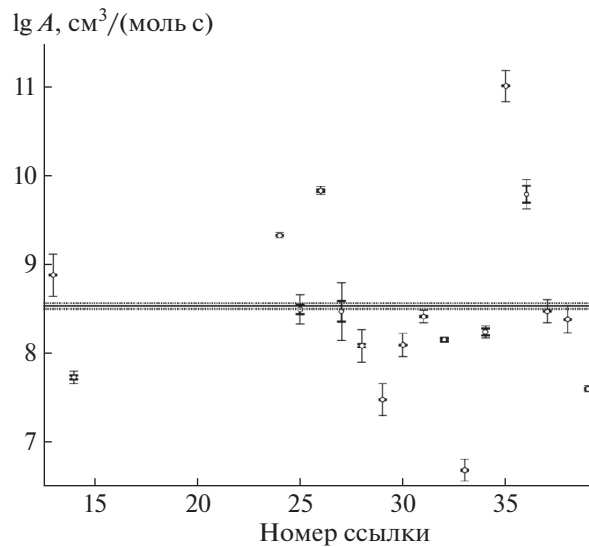
**Фиг. 2.** Реакция  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$  по [27]. Около точек жирными черточками показаны погрешности измерения  $K$ , тонкими – дополнительный учет погрешности измерения температуры.



**Фиг. 3.** Энергия активации  $E$  для реакции  $N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$ . По ординате указана величина  $E$ , по абсциссе – номер работы по списку литературы. Точки соответствуют отдельным работам (с оригинальными оценками погрешности). Сплошная линия – значение, полученное в данной работе; пунктир – границы доверительного интервала (соответствуют двум стандартным отклонениям).

Поэтому применялась следующая процедура уточнения. Первоначальные погрешности корректировались по уклонению точек от построенной кривой. Это фактически позволяло учесть систематическую погрешность каждой отдельной работы путем сравнения ее с совокупностью всех остальных работ. Окончательные результаты при этом изменялись несущественно. Наша окончательная оценка погрешности соответствует двум стандартным отклонениям.

Интересно сравнить совокупную обработку всех данных с обработками отдельных экспериментов. На фиг. 3 показаны энергии активации  $E$ , полученные в отдельных работах и при нашей совместной обработке. Отличие отдельных работ друг от друга и от суммарной обработки может быть значительным, причем превосходящим оригинальные оценки погрешности. Чаще всего



Фиг. 4. Предэкспоненциальный множитель  $\lg A$  для реакции  $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$ . Обозначения соответствуют фиг. 3.

это связано не с погрешностями самих экспериментов, а с тем, что в отдельных экспериментах диапазон температур нередко мал. В этом случае нахождение наклона кривой ненадежно. Это показывает преимущество совместной обработки. Аналогичная картина имеет место для  $\lg A$  (фиг. 4).

#### 4. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АЗОТА

По описанной методике были обработаны 20 реакций с участием азота, приведенных в табл. 1.

При обработке использовалось  $\sim 110$  оригинальных работ, содержащих  $\sim 1500$  экспериментальных точек. Полный список этих работ и приведенных в них данных представлен в [41]. К сожалению, по некоторым реакциям прямые измерения не проводились. Для них известны расчеты, основанные на теории переходного состояния, и из первых принципов квантовой механики (см. [16] и ссылки в этой базе). Результаты этих расчетов обычно представляются в виде некоторой формулы для  $K(T)$  с указанием диапазона применимости и оценкой погрешности. Эти данные также включались в нашу обработку. Соответствующие реакции отмечены в таблице звездочкой.

Большинство реакций было экзотермическими, и массив экспериментальных данных хорошо аппроксимировался постоянной  $y \approx \lg A$ . Для этих реакций в таблице указано  $E = 0$ . Только для трех реакций потребовалось учитывать линейный член аппроксимации, т.е. простой закон Аррениуса. Ни квадратичный, ни логарифмический члены не были значимыми ни в одной из реакций.

В таблице даны разности энтальпий образования продуктов и реагентов, и константы  $E$  и  $A$ , определяемые аппроксимацией для закона Аррениуса. Указаны диапазоны температур и давления, для которых имелись экспериментальные данные.

#### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сначала рассмотрим экзотермические реакции. Погрешности  $\lg A$  лежат в пределах от 0.004 (для хорошо изученных реакций) до 0.4 (для плохо известных реакций), составляя в среднем 0.05. Подчеркнем, что эти оценки соответствуют двум стандартным отклонениям (т.е. вероятности 95%). Такую точность для скоростей химических реакций можно считать отличной. Типичные оценки погрешности  $\lg K$  для обработок, приведенных в справочниках, составляют 0.3–0.5. Таким образом, полученная точность в 5–10 раз и более превосходит мировой уровень. Это показывает, что аккуратная совместная математическая обработка большого массива данных

**Таблица 1.** Результаты обработки. Доверительные интервалы соответствуют двум стандартным уклонениям

Реакция	$\Delta H$	$E \pm \delta E$ , эВ	$\lg A \pm \lg \delta A$ , $\text{см}^3(\text{моль с})^{-1}$	$\Delta T$ , К	$\Delta P$ , атм	$N$
$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	-1.265	0	$13.944 \pm 0.012$	195–2000	0.003–20	213
$\text{HNO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	-2.955	0	$13.56 \pm 0.22$	365–2000	1	20
$(^*)\text{NH} + \text{N} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	-6.562	0	$11.6 \pm 0.2$	300–1400	–	–
$\text{OH} + \text{N} \rightarrow \text{H} + \text{NO}$	-2.107	0	$13.47 \pm 0.02$	103–2380	0.001–0.006	24
$(^*)\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	-3.298	0	$13.5 \pm 0.1$	300–3380	0.003–0.005	–
$\text{NHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	-2.282	0	$13.36 \pm 0.04$	240–473	0.002–0.010	10
$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	-3.264	0	$12.76 \pm 0.08$	300–3500	$6 \times 10^{-5}$ –18	120
$(^*)\text{NH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}$	-1.864	0	$13.5 \pm 0.1$	300–2000	–	–
$(^*)\text{N} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{NH} + \text{M}$	-3.203	0	$17.90 \pm 0.04$	200–2500	–	–
$(^*)2\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	-11.043	0	$13.45 \pm 0.12$	200–2500	–	–
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	-1.990	0	$12.705 \pm 0.012$	200–1055	$7 \times 10^{-5}$ –1	259
$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	-1.805	0	$12.66 \pm 0.04$	220–500	$7 \times 10^{-4}$ – $4 \times 10^{-2}$	54
$\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	-2.369	0	$12.5 \pm 0.4$	295–3000	$3 \times 10^{-3}$ –0.16	15
$\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	-1.191	0	$12.3 \pm 0.1$	300–2200	$2 \times 10^{-6}$ – $10 \times 10^{-16}$	16
$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	-1.382	$0.335 \pm 0.006$	$10.461 \pm 0.026$	195–1220	$1.3 \times 10^{-7}$ –0.26	17
$(^*)\text{NH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	-2.281	0	$11.2 \pm 0.2$	1500–2500	–	–
$\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{N}$	-1.191	0	$13.96 \pm 0.04$	300–3380	$5 \times 10^{-9}$ – $8 \times 10^{-4}$	20
$(^*)\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}$	-0.848	0	$12.0 \pm 0.2$	–	–	–
$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	1.670	$2.55 \pm 0.02$	$8.530 \pm 0.014$	220–3075	0.05–410	639
$\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{N} + \text{M}$	9.765	$9.00 \pm 0.14$	$8.76 \pm 0.08$	3390–15000	$9 \times 10^{-4}$ – $3 \times 10^{-2}$	122

обычной точности может приводить к отличным результатам. Поэтому предложенный метод обработки имеет хорошие перспективы.

Для реакций  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$ ,  $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{N} + \text{M}$  аппроксимация оказалась практически линейной, соответствующей простому закону Аррениуса. При этом соответствующие значения  $E$  определялись с высокой точностью от 0.003 эВ до 0.058 эВ. В этом случае в ширину доверительного коридора вносят вклад погрешности обоих коэффициентов регрессии. Расчет этих ширин показывает, что погрешность  $\lg K$  для реакции  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  не превышает 0.025, для реакции  $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$  – 0.013, и для реакции  $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{N} + \text{M}$  – 0.14. Такую точность также можно считать хорошей.

Особого внимания заслуживает достоверное расхождение найденных энергий с изменением энтальпий для трех указанных реакций. Для реакции  $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{N} + \text{M}$  имеем  $\Delta H > E$ . Это можно объяснить предположением, что исходные реагенты находятся в возбужденном состоянии, а конечные продукты – в основном или достаточно низком энергетическом состоянии. Это вполне возможно, поскольку эксперименты проводятся в ударной волне, которая достаточно сильно нагревает реагенты.

Для реакции  $\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$  имеем  $|\Delta H| < E$ . Согласно общепринятой точке зрения, у этой реакции исходные реагенты должны находиться в возбужденном состоянии, переход с которого в основные состояния конечных продуктов является разрешенным. Но тогда конечные продукты должны находиться в еще более высоковозбужденных состояниях. Поскольку в экспериментах, как правило, регистрируется состояние исходных реагентов, а не конечных продуктов, такое объяснение не противоречит эксперименту.

Менее понятна реакция  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ . Согласно балансу энтальпий, она экзотермическая. Однако для нее достоверно  $E > 0$ , как для эндотермической реакции. Возможно, что здесь из основного состояния исходных реагентов реакция запрещена и может идти только с возбужденного состояния.

В заключение подчеркнем, что независимо от вопросов интерпретации химического смысла результатов, найденные аппроксимации с отличной точностью описывают всю совокупность экспериментальных результатов и дают математически строгую оценку их достоверности. Поэтому предложенный метод целесообразно использовать для совместной обработки большого количества данных из различных источников.

Авторы искренне благодарны Л.В. Кузьминой за ценные замечания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K. et al.* IPCC, 2013: Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge. United Kingdom and New York. NY. USA. 2013.
2. *Mailler S., Menut L., Khvorostyanov D. et al.* CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling // *Geosci. Model Dev.* 2017. V. 10. P. 2397–2423.
3. *Menut L., Bessagnet B., Khvorostyanov D. et al.* CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling // *Geosci. Model Dev.* 2013. V. 6. P. 981–1028.
4. *Appel K.W., Napelenok S.L., Foley K.M. et al.* Description and evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 5.1 // *Geosci. Model Dev.* 2017. V. 10. P. 1703–1732.
5. *Wagner F., Schoepp W.* Comparison of the RAINS Emission Control Cost Curves for Air Pollutants with Emission Control Costs Computed by the GAINS Model. IIASA Interim Report. 2007, IIASA, Laxenburg, Austria: IR-07-008 <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/8447/>
6. *Prather M., Ehhalt D., Dentener F., et al.* Climate Change 2001: The Scientific Basis, Chapter 4; Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press: Cambridge, UK. 2001.
7. *Melius C.F.* Chemistry and physics of energetic materials, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
8. *Harris F.E.* Quantum chemistry // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1972. V. 23. № 1. P. 415–438.
9. *Murrell J.N., Carter S., Farantos S.C. et al.* Molecular Potential Energy Functions. Wiley, New York, 1984.
10. *Robinson P.G., Holbrook K.A.* Monomolecular reactions. Wiley-interscience, London, New York Sydney, Toronto, 1972.
11. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
12. *Davidson D.F., Hanson R.K.* Interpreting shock tube ignition data // *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. V. 36. P. 510–523.
13. *Barton S.C., Dove J.E.* Mass spectrometric studies of chemical reactions in shock waves: the thermal decomposition of nitrous oxide // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 521.
14. *Frank P., Just Th.* High Temperature reaction rate for  $H + O_2 \rightarrow OH + O$  and  $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$  // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 181.
15. *Westley F.* Tables of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occurring in Combustion (National Standard Reference Data Series, NSRDS-NBS 67, 1980).
16. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. – NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
17. *Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J.P.D. et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18, JPL Publication 15–10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2015 <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
18. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M.* Berkeley University of California, Gas Research Institute, GRI-Mech 3.0. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
19. *Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al.* Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2005. V. 34. № 3. 2005. 757.
20. *Ибрагимова Л.Б., Смахов Г.Д., Шаталов О.П.* Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2009. Т. 8. С. 1–25. [www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-29-01.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-29-01.pdf).
21. *Mass U., Warnatz J.* Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures // *Combust. Flame.* 1988. V. 74. P. 53.
22. *Miller J.A., Bowman C.T.* Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Progr. energy comb. sci.* 1989. V. 15. № 4. P. 287–338.
23. *Klippenstein S.J., Harding L.B., Ruscic B. et al.* Thermal decomposition of  $NH_2OH$  and subsequent reactions: ab initio transition state theory and reflected shock tube experiments // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10241.
24. *Днестровская Е.Ю., Калиткин Н.Н.* Регрессия экспериментальных кривых // *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша.* 1987. № 181.
25. *Baber S.C., Dean A.M.*  $N_2O$  Dissociation behind reflected shock waves // *Int. J. Chem. Kinet.* 1975. V. 7. P. 381.



26. Balakhnine V.P., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. Reaction mechanism and rate constants in lean hydrogen-nitrous oxide flames // *Combust. Flame*. 1977. V. 28. P. 165.
27. Dean A.M. Shock tube studies of the  $N_2O/Ar$  and  $N_2O/H_2/Ar$  systems // *Int. J. Chem. Kinet.* 1976. V. 8. P. 459.
28. Endo H., Glaenzer K., Troe J. Shock wave study of collisional energy transfer in the dissociation of nitrogen dioxide, nitrosyl chloride, ozone, and nitrous oxide // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. P. 2083.
29. Fishburne E.S., Edse R. Shock-tube study of nitrous oxide decomposition // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 1297.
30. Fujii N., Uchida S., Sato H. et al. High-Temperature reaction of  $NH_3-N_2O$  system in shock waves // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. V. 59. P. 3431.
31. Fujii N., Sagawai S., Sato T. et al. Study of the thermal dissociation of  $N_2O$  and  $CO_2$  using  $O(3P)$  atomic resonance absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 5474.
32. Javoy S., Mevel R., Paillard C.E. A Study of  $N_2O$  decomposition rate constant at high temperature: application to the reduction of nitrous oxide by hydrogen // *Int. J. Chem. Kinet.* 2009. V. 41. P. 357.
33. Jost W., Michel K.W., Troe J. et al. Untersuchung des thermischen Zerfalls von  $N_2O$  in Stoßwellen // *Z. Naturforsch. A*. 1964. V. 19. P. 59.
34. Lipkea W.H., Milks D., Matula R.A. Nitrous oxide decomposition and its reaction with atomic oxygen // *Combust. Sci. Technol.* 1973. V. 6. P. 257.
35. Michael J.V., Lim K.P. Rate constants for the  $N_2O$  reaction system: Thermal decomposition of  $N_2O$ ;  $N + NO \rightarrow N_2 + O$ ; and implications for  $O + N_2 \rightarrow NO + N$  // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 3228.
36. Modica A.P. Kinetics of the nitrous oxide decomposition by mass spectrometry. A study to evaluate gas-sampling methods behind reflected shock waves // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 2111.
37. Monat J.P., Hanson R.K., Kruger C.H. Kinetics of nitrous oxide decomposition // *Combust. Sci. Technol.* 1977. V. 16. P. 21.
38. Rohrig M., Petersen E.L., Davidson D.F. et al. The pressure dependence of the thermal decomposition of  $N_2O$  // *Int. J. Chem. Kinet.* 1996. V. 28. P. 599.
39. Rohrig M., Petersen E.L., Davidson D.F. et al. A shock tube study of the pyrolysis of  $NO_2$  // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. V. 29. P. 484.
40. Ross S.K., Sutherland J.W., Kuo S.-C. et al. Rate constants for the thermal dissociation of  $N_2O$  and the  $O(3P) + N_2O$  reaction // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. P. 1104.
41. Калиткин Н.Н., Козлитин И.А., Белов А.А. База данных ТЕФИС. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Москва. <http://tefis.keldysh.ru>, <http://tefis.ru>.