

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

СОВМЕСТНЫЙ РЕДОКС-МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ВОДЫ В СМЕСИ H_2 И O_2
В ПРИСУТСТВИИ РЯДА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ© 2022 г. Б. В. Львов¹, *, В. Л. Уголков², **¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: borislfov@mail.ru

**e-mail: ugoikov.52@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 15.07.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье описан совместный восстановительно-окислительный (редокс) механизм, который на примере синтеза воды в присутствии некоторых оксидов металлов объясняет важные термодинамические особенности этого механизма. Исследование основано на сравнении полной энтальпии образования $\Delta_f H_T$ компонентов редокс реакции с энергией реакции E , затрачиваемой при повышении ее температуры. С учетом числа молей образующихся продуктов восстановительно-окислительной реакции (атомов и молекул), режима реакции (эквимольного и изобарического) и закона сохранения энергии, эти значения должны быть равны. Анализ ряда реакций, различающихся оксидами металлов (Ag_2O , NiO , PtO_2) и восстанавливающими газами (H_2 , CO , SO_2), с учетом некоторого самоохлаждения оксидов в процессе их восстановления подтвердил эти ожидания. Теоретические оценки надежно согласуются с экспериментальными данными. В результате проведенного исследования 200-летняя загадка синтеза воды, описанная сэром Хэмфри Дэви в 1817 г., была решена нами на основе современных физико-химических представлений, не связанных с катализом.

Ключевые слова: редокс-механизм, синтез воды, гетерогенный катализ, энтальпия образования, энергия реакции

DOI: 10.31857/S0132665122010073

ВВЕДЕНИЕ

Предпосылки и обоснование этого проекта. Более 200 лет отделяют нас от открытия этой древней и, казалось бы, самой простой и в то же время самой загадочной реакции [1]. В январе 1817 г. сэр Хэмфри Дэви, читая лекцию в Королевском обществе в Лондоне, заявил: “Я намеревался изучить влияние Pt-проволоки на химическое взаимодействие газов в смеси $H_2 + O_2$ в различных условиях, которые случайно привели меня к открытию новой и интересной серии явлений” [2]. Его открытием стало неожиданное наблюдение, что в присутствии платины смесь водорода и кислорода реагирует при комнатной температуре с образованием воды. Известие об этом открытии вызвало огромный интерес у многих известных химиков Германии, Франции, Италии и Англии.

Особенно важным следствием влияния ряда металлов на скорость различных реакций, подтверждавшимся и другими наблюдениями, было то, что в 1836 г. Берцелиус ввел в химию новую научную дисциплину под названием “Катализ” [3]. Основанием

для этой концепции послужила работа Фарадея [4], опубликованная двумя годами ранее, в которой он предложил возможный механизм синтеза воды в экспериментах Дэви. Этот механизм включал адсорбцию газов на поверхности металла, их взаимодействие в условиях поверхностного “уплотнения” и последующую десорбцию молекул H_2O . Затем эту модель использовали и модернизировали Оствальд, Сабатье, Габер, Ленгмюр, Хиншельвуд и Эртль. Все ученые из этого списка, за исключением Фарадея, скончавшегося в 1867 г., были удостоены Нобелевских премий в 1909, 1912, 1918, 1932, 1956 и 2007 гг., соответственно. Никакой альтернативы трактовке каталитического синтеза воды, кроме адсорбционной гипотезы Фарадея, просто не существовало.

Ситуация изменилась только к концу XX в. Использование новых экспериментальных методов исследования состава газовой среды (электротермическая атомно-адсорбционная спектроскопия [5] и квадрупольная масс-спектрометрия [6]) привело к рождению и развитию новой теоретической модели механизма термического разложения твердых тел [7, 8, 9] – универсального механизму конгруэнтного диссоциативного испарения. На этой основе Львов интерпретировал такие явления или эффекты, как автокатализ, пересыщение паров металлов в процессе термического разложения их оксидов, существование двух различных режимов разложения (эквимольного и изобарического) и появление так называемого “кинетического компенсационного эффекта” в процессах твердофазного термического разложения.

Для реализации настоящей работы по синтезу воды в присутствии некоторых металлов необходимо было решить несколько задач. Во-первых, найти для одной или, лучше, нескольких комбинаций (металл + его оксид) опубликованные результаты по температурной зависимости скорости каталитического синтеза H_2O , во-вторых, разработать теоретическую модель синтеза H_2O с помощью некоторых необычных свойств цепных реакций, к которым относится реакция $H_2 + O_2$ и, в-третьих, оценить эту модель с точки зрения взаимосвязанных термохимических параметров и закона сохранения энергии.

Анализ литературы. Можно только удивляться незначительному количеству публикаций, посвященных этой проблеме, с участием комбинации $Pt + PtO_2$. В течение 45 лет (1955–1998 гг.) появилось только 13 таких работ (смотри библиографический список в обзоре [10]). Еще меньше работ (до 10) было посвящено изучению каталитических свойств металлов и их оксидных комбинаций для Ag , Cu , Fe , Ni и Au , опубликованных на 30 лет ранее (1921–1930 гг.). В большинстве этой группы работ использовалось кустарное лабораторное оборудование, проточный режим пропускания газов через печь (реактор), содержащую металл в виде фольги и его оксид (порошок). Система дополнительных приборов позволяла измерять температуру и давление газа, а также количество (миллиграммы) водяного пара, поглощенного из газового потока за определенный промежуток времени (5 мин) раствором $CaCl_2$. Раздельное регулирование нагнетаемых потоков H_2 и O_2 позволяло установить любой смешанный режим процесса от восстановительного до окислительного и, что наиболее важно, обеспечить стабильную по температуре и давлению плазму, необходимую для оценки энергии, затрачиваемой на синтез H_2O .

Несмотря на примерно равные технические возможности исследований (идентичное оборудование), среди этих ранних работ выделяются статьи двух авторских коллективов: Пиза и Тейлора [11] и Бентона и Элгина [12], посвященных каталитическому синтезу H_2O в газовой среде в присутствии меди ($Cu + Cu_2O$) и серебра ($Ag + Ag_2O$) соответственно. К сожалению, Пиз и Тейлор не зафиксировали различия в расходе газа при изменении температуры печи, и поэтому невозможно было оценить выход воды при изменении температуры. Поэтому мы ограничились оценкой синтеза воды только в присутствии серебра ($Ag + Ag_2O$) [12] с учетом 10 независимых измерений (5 серий). Они располагались в диапазонах 333–403 К и 2.2–40 мг $H_2O/5$ мин (см. рис. 2 в [12]).

Энергия E или мольная энтальпия для процесса синтеза воды рассчитывалась по общеизвестной формуле (1):

$$E = R \ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2), \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, равная $8.3145 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, k_1 и k_2 – константы скорости (в любых единицах, одинаковых для обоих параметров), T_1 и T_2 – температуры (К).

Исходные данные, взятые из работы [11], были использованы для нашего расчета среднего значения $E^e = 55 \pm 0.3 \text{ кДж / моль}$. Следует подчеркнуть, что во всех перечисленных выше случаях синтеза молекул воды в соответствии с принятыми в гетерогенном катализе представлениями, его ключевой этап был связан с прямым взаимодействием молекул H_2 и O_2 , которые частично или полностью находились в адсорбированном состоянии на поверхности металла.

Соответствующие результаты для еще двух оксидов металлов, представленные ниже, основаны на публикациях [12, 13] для NiO и неопубликованных экспериментах авторов данной работы для PtO₂.

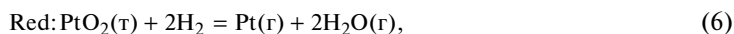
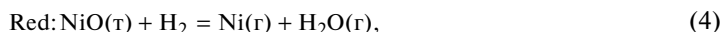
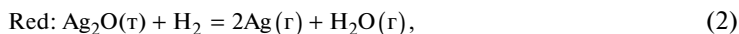
Восстановление NiO водородом в работе [13] проводилось методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) путем периодического сканирования пиков NiO и Ni во время непрерывного восстановления образцов NiO при заданной температуре, изменявшейся в диапазоне 448–573 К. Длительность одного цикла сканирования пиков составила 30 с.

Образец NiO был измельчен до размера частиц около 20 мкм и нанесен в виде суспензии в этаноле на ленту Pt-Rh, которая служила нагревательным телом при пропускании тока. После высыхания суспензии на поверхности ленты оставался однородный слой частиц NiO толщиной около 50 мкм.

Для расчета параметра E из экспериментов авторов работы [13] в эквимолярном и изобарическом режимах восстановления использовался метод третьего закона [10]. Отношение соответствующих параметров $E^i/E^e = 164 \pm 2 \text{ кДж/моль}^{-1} / 82 \pm 1 \text{ кДж/моль}^{-1}$ совпадает с теоретически предсказанным значением 2.

Совместный редокс-механизм синтеза H_2O в смеси H_2 и O_2 в присутствии некоторых оксидов металлов. Возможность альтернативного механизма синтеза H_2O путем восстановления оксида металла водородом до воды и газообразного металла, и одновременного окисления газообразного металла кислородом до оксида никем не рассматривалась из-за преобладающих в литературе представлений о взрывчатых свойствах смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Полный цикл процесса получения воды таким способом можно представить в виде двух последовательно протекающих реакций: основной (Red) и дополнительной (Ox), т.е. для оксидов Ag₂O, NiO и PtO₂ имеем:



Замечательной особенностью этих пар окислительно-восстановительных реакций является возможность одновременного осуществления реакций Red и Ox в одном замкнутом объеме, несмотря на предполагаемую взрывоопасность смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в каждой из этих пар. Как показали подробные исследования Льюиса и Эльбы [14], при атмосферном давлении и температуре ниже 800 К эти газы, вопреки распространенному

мнению, совершенно инертны друг к другу. Это вызвано цепным механизмом этой экзотермической реакции, ограничивающим передачу и рассеяние энергии в окружающую среду за счет столкновений газообразных частиц.

Помимо реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, к цепным реакциям относится и реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, также подробно изученная Льюисом и Эльбе [14]. Еще одна подобная реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ тоже относится к цепным реакциям. Основное различие между ними заключается, по-видимому, в величинах граничных температур (800 К для H_2 и 900 К для CO и SO_2), ниже которых газовые смеси при атмосферном давлении остаются инертными по отношению к воспламенению и взрыву.

В отличие от экспериментов, описанных сто лет назад [10, 11], которые также проводились со смесью $\text{H}_2 + \text{O}_2$ с предположением прямого взаимодействия этих компонентов при каталитическом синтезе H_2O , в наших экспериментах учитывалась одновременное прохождение двух реакций: $\text{MeO}(\text{т}) + \text{H}_2 = \text{Me}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ и $\text{Me}(\text{г}) + 0.5 \text{O}_2 = \text{MeO}(\text{т})$, с участием (в общем виде) твердого оксида металла $\text{MeO}(\text{т})$ и газообразного металла $\text{Me}(\text{г})$. Как показано в [7–9], механизм термического разложения или восстановления оксидов до газообразных металлов подтверждается существованием двух режимов процесса (эквимолярного и изобарического). Благодаря этим новым представлениям о механизме синтеза воды удалось обеспечить непрерывность и стационарность процесса во времени с возможностью его надежной количественной интерпретации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наши эксперименты по синтезу H_2O в смеси H_2 и O_2 в присутствии Pt выполнены на приборе комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH, подключенном к квадрупольному масс-спектрометру QMS 403 C той же компании. Применялась платиновая фольга толщиной 0.1 мм, свернутая в виде двух цилиндров с разрывами: внешний высотой 26 мм и диаметром 17 мм, внутри которого закреплен второй цилиндр диаметром 8 мм и высотой 16 мм. Общий вес платиновой фольги составлял около 2 г, общая поверхность — около 30 см^2 .

Смесь 20 мл Ag , содержащего 5.15% по объему H_2 , и 10 мл воздуха, содержащего 21% по объему O_2 , прокачивалась снизу-вверх (со скоростью 30 мл/мин) через вертикально установленную трубчатую печь. В газовой смеси на 1 мл H_2 приходилось 2.1 мл O_2 , что в четыре раза превышало стехиометрическое содержание O_2 в воде. Это обеспечило переход к равновесному круговому режиму реакции за несколько секунд после начала эксперимента. Суммарное давление газов в печи равнялось 1 атм.

Скорость нагрева образца Pt составляла 0.1 К в мин, что делало условия максимально приближенными к равновесным. Нагрев печи в экспериментах варьировали в интервале от 400 до 500 К. Частота измерений — 12 замеров в минуту.

В качестве примера, на рисунке 1 представлена термограмма измерения параметра E° в интервале температур 470–492 К. Усредненный из двух измерений результат равен $68 \pm 2 \text{ кДж/моль}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические параметры. Приступая к сравнению термохимических параметров, характеризующих различные модели развития реакций, напомним некоторые общеизвестные принципы формирования и взаимосвязь этих параметров. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографиях [8] (главы 8 и 15) и [9] (главы 9 и 16), посвященных в основном механизмам и кинетике термического разложения твердых материалов.

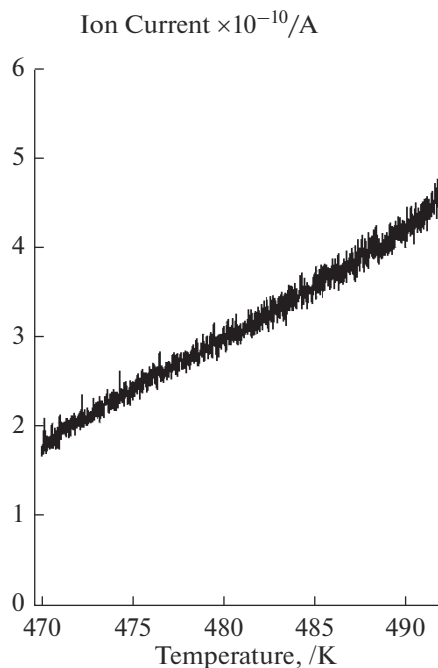


Рис. 1. Содержание водяного пара (в единицах ионного тока для массы $m/e = 18$) с ростом температуры печи при редокс-синтезе H_2O в присутствии Pt – фольги.

Итак, основным параметром, характеризующим термохимические свойства химического вещества, несомненно, является энтальпия его образования. Удивительно, что этот параметр, который также определяет общую энтальпию (то есть полную энергию) любого химического или физического процесса (испарение, разложение, восстановление, окисление, конденсация), редко используется при изучении механизмов этих процессов.

Другим важным термохимическим параметром, характеризующим продуктивность (т.е. кинетику) процесса, является экспериментально измеренный параметр E , который описывает изменение скорости химического процесса при изменении температуры. Как видно из приведенного выше уравнения (1), в зависимости от направления изменения температуры и типа реакции (эндотермической или экзотермической) параметр E принимает положительные или отрицательные значения.

Представляется достаточно правдоподобным, что при образовании в эквимольном режиме реакции a молей газообразных атомов и b молей газообразных молекул (т.е. при суммарном числе молей продуктов n) полная энергия реакции $\Delta_f H_T$ поровну распределяется между ними. Поэтому молярная энтальпия E^e должна быть равна

$$E^e = \Delta_f H_T / (n). \quad (8)$$

В случае изобарического режима реакции, когда реакция протекает при избыточном давлении одного из продуктов выше равновесного, коэффициент n , согласно теории и экспериментам [7, 8, 9], должен уменьшаться на 1, так что

$$E^i = \Delta_f H_T / (n - 1). \quad (9)$$

Таблица 1. Энтальпии образования основных [15] и металлсодержащих [16] компонентов редокс-синтеза H₂O, CO₂ и SO₃

Основные компоненты	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	Металлсодержащие компоненты	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль
H ₂ (г)	0	Ag (г)	284.9
O ₂ (г)	0	Ag ₂ O (г)	-31.1
H ₂ O (г)	-241.8	Ni (г)	428.8
CO (г)	-110.5	NiO (г)	-239.7
CO ₂ (г)	-393.5	Pt (г)	570.1
SO ₂ (г)	-296.8	PtO ₂ (г)	-80.0
SO ₃ (г)	-395.9		

Таблица 2. Сравнение расчетных значений полных энтальпий $\Delta_f H_T$ образования H₂O, CO₂ и SO₃ с экспериментальными значениями энергий реакции E для различных оксидов металлов (все значения $\Delta_f H_T$ и энергии E выражены в кДж/моль)

Оксиды металлов	$^a \Delta_f H_T(\text{redox})$	Суммарное число молей продуктов n	E	$n E / (\Delta_f H_T(\text{redox}))$	$n(E + 20) / \Delta_f H_T(\text{redox})$
Ag ₂ O	-241.8 (H ₂ O)	3	55 [11]	0.68	0.93
NiO	-241.8 (H ₂ O)	2	82 [13]	0.68	0.68
PtO ₂	-241.8 (H ₂ O)	3	^b 59 [13]	0.73	0.98
PtO ₂	-241.8 (H ₂ O)	3	49 [17]	0.61	0.86
PtO ₂	-241.8 (H ₂ O)	3	^d 82	0.68	0.85
PtO ₂	-393.5 (CO ₂)	3	^b 116 [13]	0.88	1.04
PtO ₂	-395.9 (SO ₃)	3	96 [15]	0.73	0.88
Относительное стандартное отклонение от среднего			88 ± 14	0.71 ± 0.03	0.92 ± 0.04

^a По правилам термодинамики отрицательный символ (-) означает, что энтальпия относится к экзотермическим реакциям. Следовательно, при последующем сравнении значений энергии (всегда положительных) его можно не учитывать. ^b В исх. [13] это значение было ошибочно отнесено к изобарическому режиму. ^c Настоящая работа.

Из сравнения уравнений (8) и (9) видно, что при переходе от эквимолярного режима к изобарическому молярная энтальпия реакции увеличивается, но никогда не превышает полную энтальпию реакции. Это согласуется с общими интуитивными представлениями и, прежде всего, с законом сохранения энергии: “энергия не может появляться из ничего и пропадать никуда”.

Сравнение теории с экспериментом. Обратимся к анализу и сравнению результатов расчетов и измерений, представленных в данной работе (табл. 1, 2).

Остановимся прежде всего на расчете энтальпий окислительно-восстановительных реакций. В табл. 1 приведены табличные данные по энтальпиям образования для всех компонентов реакций (2)–(7).

Энтальпии отдельных компонентов твердых оксидов металлов и газообразных атомов металлов различаются для разных металлов в несколько раз. Поэтому можно было ожидать значительных различий полных энтальпий различных окислительно-восстановительных реакций.

Однако, как видно из табл. 2, этого не наблюдается. Причина очень проста. При подведении итогов расчетов все значения энтальпий образования газообразных ме-

таллов и твердых оксидов сокращаются, так что конечные значения определяются только энтальпиями остальных продуктов (H_2O , H_2 и O_2). Следовательно,

$$\Delta_f H_T(\text{redox}) = -\Delta_f H_T(\text{H}_2\text{O}). \quad (10)$$

(В результате любые ошибки в начальных значениях $\Delta_f H_T$ для металлов и оксидов не влияют на правильность расчетов). Аналогичные соотношения по-видимому справедливы и для CO_2 и SO_3 .

Перейдем теперь к самому важному результату этой работы – отношениям молярной энтальпии $(a + b)E^\circ$ к полной энтальпии $\Delta_f H_T$ для различных оксидов металлов. Как показано в табл. 2, это соотношение составляет 0.71 ± 0.03 (Относительное стандартное отклонение от среднего). Отклонение от теоретического значения (1.0) почти на 30% скорее всего, связано с систематическим занижением значений E° , измеренных методом графиков Аррениуса. Метод третьего закона, использованный в работах [7, 8, 9], позволяет устранить эту ошибку.

Здесь уместно напомнить, что 20 лет назад авторы настоящей работы применяли этот метод [18] для исследования влияния самоохлаждения на кинетику дегидратации $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученные значения E° оказались на 20 кДж/моль выше экспериментальных данных, рассчитанных методом графиков Аррениуса. Это различие связано с эффектом самоохлаждения сульфатов, который достигает нескольких десятков градусов для максимальных температур экспериментов. Это различие в величине E° справедливо и для редокс реакций, происходящих при близкой к экспериментам в работе [18] температуре около 300 К. Это позволило нам учесть данный эффект путем простого увеличения исходных значений E° на вышеупомянутые 20 кДж/моль.

Итак, проведенные выше расчеты убедительно подтверждают правильность предложенной редокс-модели и уравнений (8) и (9), характеризующих зависимость полной и молярной энтальпии от стехиометрии оксидов металлов, режима реакции (эквимольного или изобарического), а также поправки на самоохлаждение оксидов металла. Конечные теоретические оценки (две последние колонки в табл. 2) согласуются с экспериментальными данными. Из их сравнения видно, что учет поправок в 4–5 раз уменьшает относительный разброс исходных величин E от среднего, так что окончательное расхождение расчета с опытом равно всего 8 % и лежит в пределах удвоенной случайной ошибки.

Перечисленные закономерности полностью расходятся с популярной концепцией, основанной на существовании активационного барьера (с энергией активации E_a) на пути развития реакции. Отмечаемые в литературе значения высоты этого барьера (по статистике канала Яндекс, до 250 кДж/моль) во многих случаях намного выше не только молярной энтальпии реакции, но и ее полной энтальпии $\Delta_f H_T$. Эта концепция, предложенная Аррениусом, получила широкое распространение в физической химии в целом [19] и в гетерогенном катализе в частности [20, 21]. Как уже отмечалось, это прямое нарушение закона сохранения энергии. Поэтому любые аргументы в защиту концепции активации совершенно бессмысленны. Столь же неприемлемо, как показано в обзоре [22], применение термина “уравнение Аррениуса” для уравнения, теоретически выведенного Вант–Гоффом.

Адсорбционная модель синтеза воды Фарадея [3], которую Берцелиус [4] использовал для развития своей идеи гетерогенного катализа, также получила широкое распространение в современной науке. Однако ее применимость для количественного расчета синтеза H_2O и CO_2 до сих пор остается никем не подтвержденной, даже при включении в число оппонентов наиболее авторитетных специалистов по катализу [19–21].

Это заставляет авторов данной работы критически относиться к этой чисто гипотетической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных данных [14] и нашего десятилетнего опыта установлено, что взрывоопасную смесь $\text{H}_2 + \text{O}_2$ в качестве примеси ($< 10\% \text{H}_2$) к инертным газам при атмосферном давлении и температурах до 800 К можно считать совершенно безопасной. Это подтверждено нашими экспериментами по восстановлению PtO_2 в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и инертных газов на стандартном приборе STA + QMS. Термодинамически обоснована и экспериментально подтверждена модель одновременного низкотемпературного восстановления твердого оксида металла до газообразного металла и его окисления до твердого оксида в объеме печи. Она позволяет реализовать круговой непрерывный редокс-синтез не только H_2O , но, по-видимому, и CO_2 .

Подтверждена теоретическая взаимосвязь между следующими термодинамическими характеристиками: полной энтальпией реакции $\Delta_r H_T$, энергией реакции или молярной энтальпией E , режимом реакции (эквимольярным или изобарическим) и коррекцией величины молярной энтальпии E для учета самоохладения оксидов. Конечные теоретические оценки в целом согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, 200-летнюю загадку синтеза воды, сформулированную сэром Хэмфри Дэви в 1817 г., удалось решить на основе современных физико-химических представлений, свободных от порожденной этой загадкой идеи катализа.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290092-5).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Владимира Львова и Елену Тюрину за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson A.J.B. The early history of catalysis // *Platinum Metals Rev.* 1975. V. 19. P. 64–69.
2. Davy H. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures // *Philos Trans R Soc.* 1817. V. 107. P. 77–83.
3. Berzelius J.J. The tails are on a new increasing force in the combinations of organized bodies // *Ann. Chim. Phys.* 1836. V. 61. P. 146–151.
4. Faraday M. On the power of metals and other solids to induce the combination of gases // *Philos Trans R Soc.* 1834. V. 124. P. 55–76.
5. L'vov B.V. The analytical use of atomic absorption spectra // *Spectrochimica Acta. Part B.* 1961. V. 17. P. 761–770.
6. L'vov B.V. Mechanism of Thermal Decomposition of Nitrates from Graphite Furnace Mass Spectrometry Studies // *Microchimica Acta (Wien)*. 1991. V. II. P. 299–308.
7. L'vov B.V. The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanism of thermal decomposition of solids: the state of the art // *Thermochemica Acta.* 2001. V. 373. P. 97–124.
8. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ / Изд-во Политехнического университета, Санкт-Петербург, 2006. 278 с.
9. L'vov B.V. Thermal Decomposition of Solids and Melts. Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology / Springer. Budapest. 2007.
10. L'vov B.V., Galwey A.K. Interpretation of the kinetic compensation effect in heterogeneous reactions: thermochemical approach. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2013. V. 32. P. 515–557.
11. Pease R.N., Taylor H.S. The catalytic formation of water vapor from hydrogen and oxygen in the presence of copper and copper oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1922. V. 44. P. 1637–1647.
12. Benton A.F., Elgin J.C. The catalytic synthesis of water vapor in contact with metallic silver // *J. Am. Chem. Soc.* 1926. V. 48. P. 3027–3046.
13. Richardson J.T., Scates R., Twigg M.V. X-ray study of nickel oxide reduction by hydrogen. // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 246. P. 137–150.
14. Льюис Б., Элббе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Мир. Москва, 1968. 592 с.

15. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник, Том 1, Книга 1. / Наука. Москва, 1978. 496 с.
16. Глушко В.П. (ответственный редактор). Термические константы веществ. Справочник. Выпуск VI. Часть I. Таблицы принятых значений. АН СССР. Москва. 1972. 369 с.
17. Gentry S.J., Firth J.G., Jones A. Catalytic Oxidation of Hydrogen over Platinum. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974. V. 70. P. 600–604.
18. Lvov B.V., Ugolkov V.L. The self-cooling effect in process of dehydration of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in vacuum. // J. Thermal. Analysis and Calorimetry, 2003. V. 74. P. 697–708.
19. Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry / 9th ed. Oxford University Press. Oxford. N.Y. 2010.
20. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. / Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2007. 524 p.
21. Nørskov J.K., Felix Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T. Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis. / Wiley. N.Y. 2014. 196 p.
22. Lvov B.V. Ups and downs in the theory of thermal decomposition of solids for 130 years // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 128. P. 593–600.