

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА НА СТАДИИ  
ОХЛАЖДЕНИЯ ПОДПОРОГОВОГО МИКРОВОЛНОВОГО РАЗРЯДА  
В ВОЗДУХЕ С СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАНА© 2021 г. В. А. Шахатов<sup>а,\*</sup>, С. И. Грицинин<sup>б</sup>, В. Д. Борзосексов<sup>б</sup><sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия<sup>б</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: shakhatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.10.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Выполнены исследования состава продуктов химических реакций в послесвечении новой формы атмосферного разряда – микроволнового самоподдерживающегося несамостоятельного разряда в воздухе с содержанием метана. Разработана детальная кинетическая модель, описывающая на стадии интенсивного охлаждения разрядного канала кинетику реакций с участием многоатомных оксидов азота. Установлено что, образование оксида азота NO зависит от процентного содержания продуктов диссоциации молекулы метана в изначально атомарной азотно-кислородной смеси. Новый тип разряда можно применять для плазмохимической обработки газообразных сред.

*Ключевые слова:* кинетическая модель, микроволновой самоподдерживающийся несамостоятельный разряд, оксиды азота, метан

DOI: 10.31857/S0367292121050085

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Использование уникального генератора СВЧ-излучения (гиротрона мощностью до 600 кВт, длительностью импульса  $\leq 20$  мс, длиной волны 0.4 см) позволило на стенде ФАКЕЛ (ИОФ РАН) получить новую форму газового разряда – микроволновой самоподдерживающийся несамостоятельный (СНС) разряд [1–6].

Согласно результатам экспериментальных исследований [3–7], СНС-разряд является последовательным чередованием стадий несамостоятельного разряда в ультрафиолетовом (УФ) ореоле с дальнейшим переходом в самостоятельную форму, происходящим в микроволновом пучке электромагнитных волн. Это отличает его от описанных в литературе микроволновых разрядов [8–14]. Переходы от несамостоятельного разряда в УФ-ореоле к самостоятельному типу разряда [4–7] в форме нитевидных структур, вытянутых вдоль линии напряженности электрического поля волны, обусловлены нелинейным механизмом развития ионизационно-перегревной неустойчивости плазмы [8, 15] и процессами возбуждения частиц газа (фотоионизацией, электронным ударом и т.д. [8]). СНС-разряд характеризуется пространственной неоднородностью распределения и нестационарностью химического состава газо-

вой среды, концентрации и температуры электронов, приведенной напряженности электрического поля, поступательной температуры газа и т.д.

СНС-разряд генерируется в воздушной среде в пучках микроволнового излучения при значении приведенного электрического поля  $\sim 10^{-16}$  В · см<sup>2</sup> при давлениях вплоть до атмосферного и выше [3–7]. Это значение поля оказывается меньше, чем пороговое приведенное электрическое поле для возбуждения самостоятельного микроволнового разряда  $\sim 10^{-15}$  В · см<sup>2</sup> [8–14]. За времена, много меньшие длительности микроволнового импульса, в разрядном объеме формируется пространственная структура, состоящая из разрядных каналов диаметром  $\leq 100$  мкм с температурой электронов несколько электрон-вольт. Они образуют разрядные области, характеризующиеся удельной энергией, поглощенной ионизованной средой, до 1 кДж/см<sup>3</sup> и интенсивным во времени ее нагревом. Физическая модель СНС-разряда [5] основывается на результатах измерений поступательной температуры и концентрации электронов [1, 5, 6]. Они получены из обработки спектров испускания СНС-разряда. Концентрация электронов, определенная из обработки измеренного спектрального профиля линии водорода  $H_{\alpha}$  при

предположении шарковского механизма ее уширения, превышала величину  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Величина поступательной температуры в СНС-разряде определялась методом неразрешенной вращательной структуры из обработки измеренных спектров испускания второй положительной системы азота. Ее величина оказывается высокой, 4000–7000 К. Результаты расчетов [5, 16] и экспериментальных исследований [5–7] кинетики процессов и плазмохимических реакций в СВЧ-разряде в воздухе свидетельствуют о том, что высокие значения поступательной температуры, температуры и концентрации электронов, достигаемые в разрядных каналах на стадии ионизационно-перегревной неустойчивости, приводят к практически полному разложению молекулярных соединений в результате их столкновений с электронами.

Измерения химического состава газовой среды, выполненные в [7] с помощью методов газового анализа и абсорбционной спектроскопии, указывают на то, что поздняя стадия СНС-разряда сопровождается быстрым охлаждением разрядного канала (на временах  $10^{-5}$  с). К концу поздней стадии охлаждения образуются молекулярные соединения, состав и концентрация которых определяются термическими реакциями. Установлено деструктивное воздействие СНС разряда на экологически вредные примеси в воздушной среде.

Микроволновой СНС-разряд на стадии позднего послесвечения характеризуется параметрами, которые делают его применение потенциально интересным для газоочистки городской атмосферы от оксидов азота [5, 7, 17, 18]. Именно эта стадия исследуется в настоящей работе.

Данная статья является продолжением исследований [7]. В настоящей работе проблема газоочистки городской атмосферы от оксидов азота исследуется путем моделирования влияния малых добавок продуктов диссоциации молекулы метана  $\text{CH}_4$  в атомарную азотно-кислородную смесь на процессы образования и разрушения оксидов азота на поздней стадии послесвечения СНС-разряда. В рамках обозначенной выше проблемы решены следующие задачи: развита нульмерная детальная кинетическая модель процессов образования и разрушения оксидов азота на стадии быстрого охлаждения разрядного канала в зависимости от содержания продуктов распада молекулы метана (атомов водорода  $\text{H}$  и радикалов метила  $\text{CH}_3$  [19]); создана база данных характеристик химических реакций. Особое внимание в модели уделяется механизмам образования многоатомных оксидов азота: диоксида (окиси) азота  $\text{NO}_2$ , оксида диазота (закиси азота)  $\text{N}_2\text{O}$ , трехокиси (перекиси) азота  $\text{NO}_3$ , пентаоксида диазо-

та (другие названия – нитрат нитрила, нитрат нитрония или азотный ангидрид)  $\text{N}_2\text{O}_5$ , тетраоксида диазота  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Закись азота  $\text{N}_2\text{O}$  является одними из ключевых долгоживущих парниковых газов. Диоксид азота  $\text{NO}_2$  относится к опасным химическим соединениям для окружающей среды и человека.

## 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Развитию нульмерных кинетических моделей газовых разрядов в воздухе посвящено большое количество работ, обзор которых приведен в [20]. В подавляющем числе моделей [9, 10, 13, 16–18, 20–25] основное внимание уделяется химическим реакциям, обуславливающим образование и разрушение оксидов азота  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Реакциям, протекающим с участием остальных оксидов  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  азота, отводится второстепенная роль. Результаты работ [9, 10, 13, 16–18, 20–25] свидетельствуют о том, что моделирование образования оксидов азота в подпороговом микроволновом разряде в воздухе с содержанием метана является совершенно новой многоплановой и междисциплинарной задачей: химия газовой среды с распределенными в ней микроволновыми микровзрывными плазменными образованиями [7]. Один из этапов ее решения касается разработки самосогласованной столкновительно-излучательной (высокой размерности) модели многокомпонентной плазмы СНС-разряда и его “короткого” послесвечения в азотно-кислородной смеси, содержащей метан. Она включает: компонентный состав (модели химических соединений с соответствующими квантовыми состояниями), физико-химические процессы (с базами данных сечений, констант скоростей, коэффициентами переноса и т.д.), уравнения (электродинамики, процессов переноса излучения, компонент газовой среды и теплопроводности), методы самосогласованного решения уравнений и обоснование предположений, при которых справедливы уравнения и методы их решения. Построение подобной модели далеко от завершения [16] и является задачей дальнейших исследований. Не менее важным этапом решения этой задачи является построение самосогласованной модели, описывающей позднюю (длительную) стадию послесвечения СНС-разряда. На поздней стадии роль плазмохимических реакций с участием заряженных частиц мала, по сравнению с ролью химических превращений нейтральных компонент. Принимая во внимание малые масштабы времени охлаждения разрядного канала ( $\leq 10^{-5}$  с), в настоящей работе не рассматриваются процессы переноса частиц, обусловленные пространственной неоднородностью распределения концентраций компонент газовой среды. При разра-

ботке модели поздней стадии послесвечения СНС-разряда используются результаты теоретических исследований окисления метана  $\text{CH}_4$  в высокотемпературной смеси азота с кислородом  $\text{N}_2\text{-O}_2$  (или в чистом кислороде  $\text{O}_2$ ) [26–32] на следующих основаниях:

условия в газовой среде, соответствующие поздней стадии послесвечения микроволнового СНС-разряда (диапазон изменения газовой температуры 300–6000 К, давление равно 1 атм.), близки к тем, что рассмотрены в публикациях [3–7, 26–32];

кинетические схемы моделей [26–32] и рекомендуемые константы скоростей из баз данных [19, 20, 26–33] являются апробированными в исследуемом диапазоне газовых температур и получены в результате экспертного анализа [32];

при экспертном анализе [32] учитываются наличие в оригинальной работе информации об условиях проведения эксперимента и о процедуре обработки экспериментальных данных, оценки воспроизводимости и точности результатов эксперимента, а также их чувствительности к выбранной модели обработки результатов измерений.

Для экспериментальных условий [7], рассмотренных в данной работе, обоснование используемого предположения о наличии равновесного максвелл-больцмановского распределения по степеням свободы реагентов подробно обсуждается в литературе [20, 26, 27, 30, 31, 33, 34].

Использование упрощенных кинетических схем из работ [26–28] не позволило подтвердить основные результаты эксперимента [7] на предварительном этапе разработки модели. Учитывая это, а также широкий диапазон изменения поступательной температуры в эксперименте, в настоящих исследованиях основное внимание уделяется разработке детальной кинетической схемы реакций с участием азотно-кислородных соединений с использованием данных из [32]. Построение кинетической схемы и формирование состава химических соединений (исходных и конечных продуктов реакций) модели основываются на предположении, что реакции протекают с участием следующих компонент газовой среды ( $M=$ ):  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{C}_2\text{N}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Молекула оксида азота  $\text{N}_2\text{O}_5$  является нестабильным компонентом. Она самопроизвольно распадается за время (не-

сколько секунд), которое больше, чем время охлаждения разрядного канала. Одна из задач данной работы состоит в определении компонентного состава оксидов азота к концу охлаждения разрядного канала. Реакции с участием данного компонента включены в кинетическую схему модели.

Кинетическая схема с участием 68 компонент состоит из 456 реакций, что существенно усложняет анализ и обработку результатов расчета. Задача об упрощении кинетической схемы модели выходит за рамки настоящей работы. Напротив, расширение кинетической схемы реакций, например, с участием соединений метил нитрата ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ) или нитрометана ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) и др., может существенно повлиять на достоверность результатов расчета. Включение реакций с участием этих химических соединений является предметом дальнейших исследований.

В табл. 1–3 (см. Приложение) приведены уравнения реакций с участием компонент  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ . Для этих реакций в базу данных модели для сравнения включены константы скоростей, приведенные в обзорах [20, 32, 37, 40–42, 45, 51, 53, 54, 59] и оригинальных работах [26, 35–39, 43, 44, 46–50, 52, 55–58, 60].

Химические реакции с соответствующими константами скоростей с участием остальных химических соединений приведены в табл. 4–10 (см. Приложение). Для сравнения уравнений реакций и констант скоростей моделей из [26–28] таблицы содержат также данные из обзоров [27, 30, 62, 64, 67, 78] и оригинальных работ [26, 28, 61, 63, 65, 66, 68–77, 79–90].

Для лучшего понимания и сравнительного анализа результатов, полученных с помощью данной модели, расчеты концентраций оксидов азота выполнены также с использованием моделей окисления метана из работ [26–28]. Упрощенные кинетические схемы моделей [27] (см. табл. 6 и 9) и [28] (см. табл. 4–6 и 9) были дополнены уравнениями реакций из табл. 1–3.

Расчеты выполнены для двух типов начальных условий – при наличии и без содержания в начальный момент времени продуктов диссоциации молекулы метана в атомарной азотно-кислородной смеси.

Результаты численного моделирования кинетики процессов и плазмохимических реакций на стадии горения микроволнового атмосферного разряда и его короткого послесвечения в воздухе [16] показывают, что характерное время, отсчитываемое от времени окончания горения разряда, по истечении которого исследуемая смесь состоит преимущественно из нейтральных продуктов диссоциации молекул, меньше, чем длительность

существования разряда, и не превышает 10–100 мкс.

В первом начальном условии, которое задавалось для всех моделей, предполагается, что после прекращения воздействия микроволнового разряда на газовую среду через 10–100 мкс исследуемая смесь состоит преимущественно из нейтральных продуктов диссоциации молекул метана, азота и кислорода: атомов азота  $N$ , кислорода  $O$  и водорода  $H$ ; радикалов метила  $CH_3$ . Полная концентрация частиц  $N_T$  в начальный момент времени в разрядном канале является суммой концентраций: атомов азота  $N_N$ , кислорода  $N_O$  и водорода  $N_H$ , радикалов метила  $N_{CH_3}$ . Она рассчитывается из уравнения состояния для газовой смеси при атмосферном давлении и газовой температуре в начальный момент времени.

Предварительные расчеты показали, что результаты определения концентрации исследуемых химических компонент к концу охлаждения разрядного канала слабо зависят от соотношения концентраций атомов водорода  $H$  и радикалов метила  $CH_3$  в начальный момент времени. На основании этого результата и из соображений, что начальное содержание продуктов разложения метана мало по сравнению с соответствующим содержанием атомов азота и кислорода, расчеты выполнены для следующих условий: в начальный момент времени предполагалось, что  $N_H \gg N_{CH_3}$  при  $T = 5000$  К. Сумма  $N_H$  и  $N_{CH_3}$  совпадает с концентрацией продиссоциировавших к началу поздней стадии молекул метана  $N_{CH_4}$ . Исходное процентное содержание метана в смеси

$$P_{CH_4} = 100 \times N_{CH_4} / N_T.$$

В расчетах величина  $P_{CH_4}$  изменяется в диапазоне от 0.025% до 12.5%, что соответствует изменению суммарной концентрации частиц продуктов диссоциации молекулы метана от  $3 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup> до  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> (при атмосферном давлении и начальной температуре 5000 К в разрядном канале). Диапазон значений  $P_{CH_4}$  выбран на основе анализа результатов измерений содержания метана, выделяющегося при захоронении отходов мусора на полигонах [7]. Процентное содержание атомов водорода  $P_H$  и радикалов метила  $P_{CH_3}$  в начальный момент времени в смеси равно

$$P_H = P_{CH_3} = 100 \times N_{CH_4} / (2 \times N_T).$$

Отношение концентрации атомов азота к концентрации атомов кислорода,  $R$ , составляет 0.28. Исходное процентное содержание компонент смеси  $P_i$  ( $i = N, O$ ) в разрядном канале определяется в зависимости от процентного содержания

продуктов диссоциации молекул метана выражениями

$$P_N = 100 \times (1 - N_{CH_4} / N_T) / (1 + R),$$

$$P_O = 100 \times R \times (1 - N_{CH_4} / N_T) / (1 + R).$$

Процентное содержание остальных компонент смеси полагается близким к нулю.

Согласно второму начальному условию, которое применялось только для модели, разработанной в данной работе, процентные содержания  $P_H$  и  $P_{CH_3}$  при определении значений  $P_N$  и  $P_O$  полагаются равными нулю.

Для всех моделей предполагается, что смесь в разрядном канале охлаждается от начальной температуры  $T(t_0) = 5000$  К до  $T(t_k) = 300$  К. Предположение основывается на результатах определения поступательной температуры из спектров испускания СНС-разряда [5, 6], измеренных с помощью спектрографов (AVASPEC 2048, AVASPEC 3648 и HR 2000). Для упрощения численного анализа зависимость поступательной температуры газа  $T(t)$  от времени пребывания частиц газовой среды ( $t_0 \leq t \leq t_k$ ) в разрядном канале задается линейной функцией

$$T(t) = T(t_0) + v_T \times (t - t_0), \quad v_T = \frac{T(t_0) - T(t_k)}{t_{oh}},$$

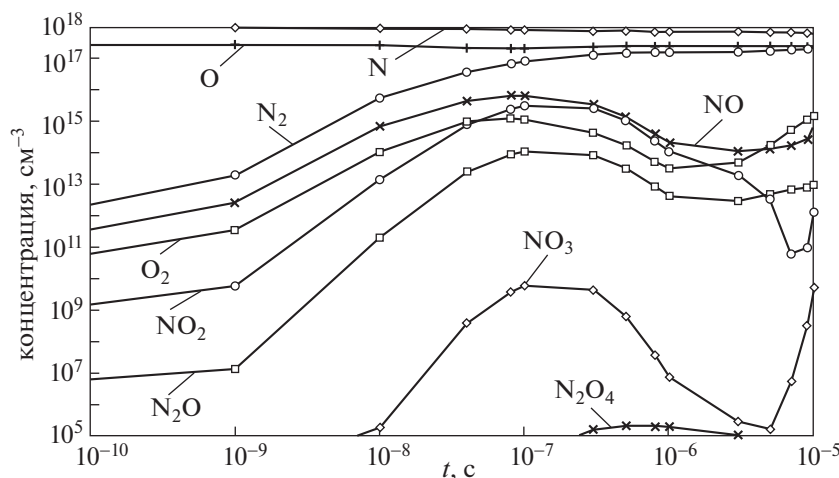
где  $t_{oh}$  – характерный масштаб времени охлаждения разрядного канала ( $t_{oh} = t_k - t_0$ ). Величины  $t_0$  и  $t_k$  обозначают начальное и конечное время расчета. Время  $t_0$  совпадает с усредненным временем столкновения между частицами газовой среды ( $\approx 10^{-10}$  с).

Механизму быстрого охлаждения газовой среды на стадии позднего послесвечения СНС-разряда не было уделено тщательного внимания в работах [3–7]. Его изучение является одной из задач ближайшего будущего. Результаты [3–7] свидетельствуют в пользу того, что этот механизм, по-видимому, может быть обусловлен явлением теплопроводности через поверхность разрядного канала. Оценку скорости изменения поступательной температуры в канале можно выполнить с привлечением уравнения теплопроводности в приближении изотропной однородной среды при отсутствии источников тепловыделения:

$$\frac{\partial}{\partial t} T = a^2 \Delta T,$$

где  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $a^2$  – коэффициент температуропроводности. В приближении идеально-го газа порядок величины  $a^2$  оценивается как

$$a^2 = \frac{\langle v \rangle \times \langle l \rangle}{3}.$$



**Рис. 1.** Зависимость концентраций  $O_2$ ,  $O$ ,  $N_2$ ,  $N$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$  от времени пребывания частиц в разрядном канале  $t$ . Темп  $v_T$  и время охлаждения смеси  $t_{oh}$  составляют  $4.7 \times 10^8$  К/с и  $10^{-5}$  с соответственно, при начальном процентном содержании продуктов диссоциации молекул метана  $P_{CH_4}$  в разрядном канале, равном 6.5%.

Здесь  $\langle v \rangle$  и  $\langle l \rangle$  обозначают среднюю тепловую скорость и длину пробега частиц (атомов и молекул) в разрядном канале. Действие оператора Лапласа на поступательную температуру с учетом тепловых потерь в цилиндрической геометрии разрядного канала (при радиусе канала  $R$ ) можно оценить из выражения

$$\Delta T \approx -T \times \left(\frac{2.4}{R}\right)^2,$$

знак минус указывает на охлаждение газовой среды. Таким образом, скорость охлаждения газовой среды в канале дается оценочным соотношением

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx -\frac{\langle v \rangle \times \langle l \rangle}{3} \times T \times \left(\frac{2.4}{R}\right)^2.$$

Оно определяет тепловой баланс для малого элемента объема разрядного канала с учетом теплопроводности. При измеренной поступательной температуре в канале 5000 К оценочные значения  $\langle v \rangle$  и  $\langle l \rangle$  для частиц (атомов кислорода, азота и т.д.) в разрядном канале соответствуют  $3.3 \times 10^6$  см/с и  $6.5 \times 10^{-4}$  см. При радиусе разрядного канала  $R = 0.01$  см скорость уменьшения во времени поступательной температуры в канале оказывается не меньше, чем  $10^8$  К/с. Расчеты по модели кинетики реакций образования окислов азота в разрядном канале СНС-разряда выполнены при значении скорости уменьшения поступательной температуры газа от времени  $v_T$  (темпа охлаждения газовой среды), равной  $4.7 \times 10^8$  К/с ( $t_{oh} = 10^{-5}$  с).

Совокупность уравнений баланса для концентраций частиц (молекул и атомов) и поступатель-

ной температуры является системой дифференциальных уравнений первого порядка [91]. Она решается численным методом Гира с использованием программы, предназначенной для решения прямой кинетической задачи Коши [27, 91]. Программа подробно описана в [27].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

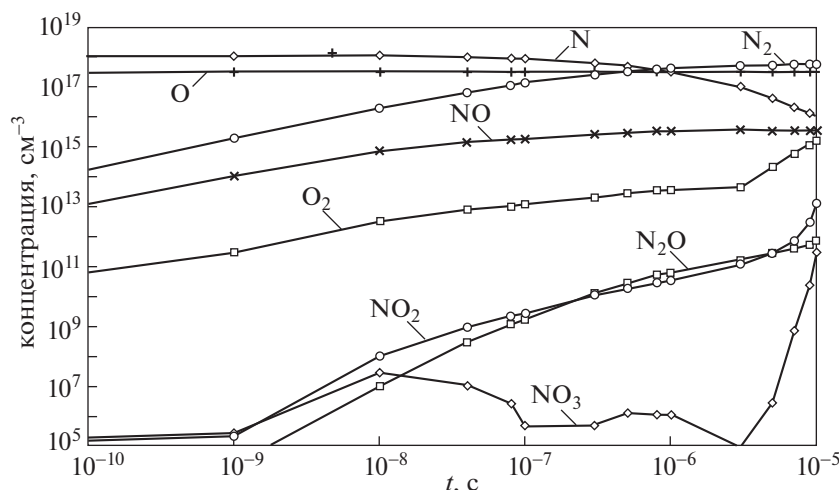
Результаты расчетов концентраций азотсодержащих и кислородсодержащих компонент с помощью модели, разработанной в данной работе, даны на рис. 1–3.

На рис. 1 приведены результаты расчетов изменения концентраций молекул и атомов кислорода и азота, оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$ ) в зависимости от времени пребывания частиц газа в разрядном канале  $t$  при  $P_{CH_4} = 6.5\%$  и уменьшении поступательной температуры от 5000 К до 300 К при атмосферном давлении.

Рисунок 2 иллюстрируют результаты расчетов концентраций оксидов азота при охлаждении разрядного канала от 5000 К до 300 К в изначально атомарной азотно-кислородной смеси без добавок метана ( $P_{CH_4} = 0\%$ ) при атмосферном давлении.

Для удобства время  $t$  по оси абсцисс на рис. 1 и 2 приведено в логарифмическом масштабе.

Рисунок 3 показывает рассчитанную зависимость концентрации оксида азота  $NO$  от начальной суммарной концентрации  $N_{CH_4}$  продуктов диссоциации молекулы метана. Значения концентрации оксида азота  $NO$  соответствует времени пребывания частиц в разрядном канале

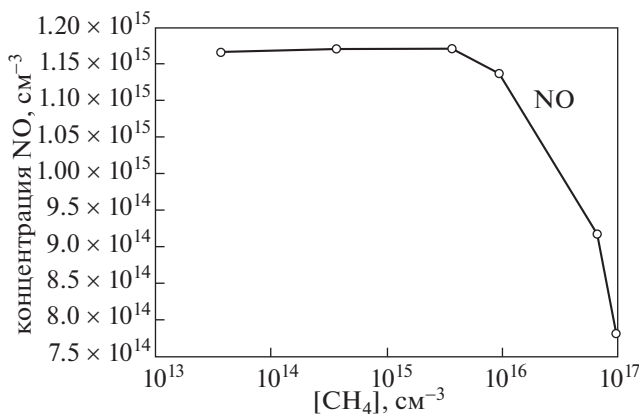


**Рис. 2.** Зависимость концентраций  $O_2$ ,  $O$ ,  $N_2$ ,  $N$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  и  $N_2O_4$  от времени пребывания частиц в разрядном канале  $t$  при  $P_{CH_4} = 0\%$ . Темп  $v_T$  и время охлаждения газовой смеси  $t_{oh}$  составляют  $4.7 \times 10^8$  К/с и  $10^{-5}$  с соответственно.

$t = 10^{-5}$  с и условиям среды (по температуре и давлению), которые оговорены выше для рис. 1 и 2.

Учитывая сложность реализации модели, на начальном этапе ее разработки основное внимание уделяется качественной воспроизводимости основных тенденций, наблюдаемых в эксперименте [7].

В работе [7] выполнены измерения зависимости концентраций оксидов азота  $NO$  и  $NO_2$  от удельной энергии  $\epsilon$ , поглощенной плазмой СНС-



**Рис. 3.** Зависимость концентрации оксида азота  $NO$  от начальной суммарной концентрации продуктов диссоциации метана  $N_{CH_4} = [CH_4]$  в разрядном канале. Темп  $v_T$  и время охлаждения смеси  $t_{oh}$  составляют  $4.7 \times 10^8$  К/с и  $10^{-5}$  с соответственно.  $N_{CH_4}$  изменяется от  $3 \times 10^{13}$  до  $10^{17}$   $cm^{-3}$  ( $P_{CH_4}$  от 0.025% до 12.5%).

разряда (давление 749 мм. рт. ст., длительность поддержания СНС-разряда 1.5 мс, полная мощность, поглощенная плазмой, 150–200 кВт). Концентрации оксида азота  $NO$  и диоксида азота  $NO_2$  измерены мультигазовым анализатором (MRU Option-7) и определены из обработки спектров поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн, измеренных фурье-спектрометром (ФСМ 2202). Данные о концентрациях соответствовали концу стадии быстрого охлаждения разрядного канала на поздней стадии послесвечения СНС-разряда при поступательной температуре  $T = 300$  К. Экспериментальные результаты, полученные для воздушной смеси, свидетельствуют о том, что измеренное значение концентрации  $NO$  с ростом  $\epsilon$  от 0.25 до  $3.5$  Дж  $\cdot$   $cm^{-3}$  увеличивается от  $1.35 \times 10^{16}$  до  $7 \times 10^{16}$   $cm^{-3}$  (от 500 до 2600 ppm). Концентрация  $NO_2$  была заметно меньше, чем концентрация  $NO$ , и лежала в диапазоне  $(0.5-3) \times 10^9$   $cm^{-3}$  при увеличении  $\epsilon$  от 2 до 17 Дж  $\cdot$   $cm^{-3}$ . Результаты измерения концентрации  $NO$  находятся в удовлетворительном согласии с расчетами, выполненными в данной работе,  $1.35 \times 10^{15}$   $cm^{-3}$  (рис. 2). Для концентрации  $NO_2$  модель, разработанная в данной работе, предсказывала более высокие значения  $1.7 \times 10^{12}$   $cm^{-3}$ . Различие между теорией и экспериментом для оксидов азота  $NO$  и  $NO_2$ , по-видимому, объясняется неопределенностью величины скорости охлаждения разрядного канала на поздней стадии послесвечения СНС-разряда; кроме того, измеренные значения концентрации оксидов азота являются усредненными по рабочему объему стенда ФАКЕЛ.

Влияние добавления в воздушную смесь метана на содержание оксидов азота после ее обработ-

ки СНС-разрядом в работе [7] анализировалось по изменению величины интенсивности спектров поглощения оксидов азота, измеренных посредством фурье-спектрометра (ФСМ 2202). Измеренные спектры поглощения указывали на отсутствие содержания оксида азота NO при добавке метана в воздушную смесь. Полученный результат находится в качественном согласии с результатами расчетов зависимости концентрации NO от процентного содержания продуктов разложения  $\text{CH}_4$  в смеси в начальный момент времени: с увеличением процентного содержания продуктов разложения  $\text{CH}_4$  в смеси концентрация NO уменьшается (рис. 3).

Таким образом, результаты расчетов в диапазоне изменения начальной концентрации  $N_{\text{CH}_4}$  от  $3 \times 10^{13} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  ( $P_{\text{CH}_4}$  от 0.025% до 12.5%) и темпа охлаждения газа  $v_T = 4.7 \times 10^8 \text{ К/с}$  ( $t_{\text{ох}} = 10^{-5} \text{ с}$ ) подтверждают основные экспериментальные результаты, полученные на стенде ФАКЕЛ:

в газовой среде, изначально состоящей из продуктов диссоциации молекул (радикалов метила, атомарных водорода, азота и кислорода), происходит интенсивное образование молекулярных компонент к концу стадии охлаждения разрядного канала;

добавление продуктов диссоциации молекулы метана  $\text{CH}_3$  и H в атомарную азотно-кислородную смесь приводит к снижению концентрации оксида азота NO по отношению к соответствующей концентрации без добавок  $\text{CH}_3$  и H к концу стадии охлаждения разрядного канала.

При охлаждении разрядного канала концентрация молекул азота монотонно увеличивается (рис. 1). Концентрации атомарного азота и кислорода монотонно уменьшаются. Азотный ангидрид  $\text{N}_2\text{O}_5$  и тетраоксид диазота  $\text{N}_2\text{O}_4$  не успевают образовываться в заметных количествах при интенсивном охлаждении смеси к моменту времени  $t = 10^{-5} \text{ с}$ . Зависимости концентраций от времени компонент смеси ( $\text{N}_2$ , O,  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) приблизительно подобны тем, что получены для атомарной азотно-кислородной смеси без добавки  $\text{CH}_3$  и H (рис. 2).

При интенсивном темпе охлаждения смеси  $v_T = 4.7 \times 10^8 \text{ К/с}$ , с уменьшением газовой температуры в разрядном канале от 5000 К до 300 К, роль реакций рекомбинации с участием компонент N и O становится доминирующей. Реакции рекомбинации с участием этих атомарных компонент (табл. 1–3 в Приложении) уменьшают концентрации атомов. Следует ожидать, что интенсивная наработка оксидов азота ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}_3$ ) будет наблюдаться на более длительных временах охлаждения смеси.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что добавки  $\text{CH}_3$  и H в атомарную азотно-кислородную смесь слабо влияют на механизмы образования и гибели молекулярных  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{NO}_3$  и атомарной O компонент при интенсивном охлаждении разрядного канала.

В отличие от компонент смеси  $\text{N}_2$ , N и O, рассчитанные зависимости концентраций  $\text{O}_2$  и оксидов азота NO,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  от времени являются немонотонными при добавке  $\text{CH}_3$  и H в азотно-кислородную смесь (рис. 1). Их зависимости от времени отличаются от монотонных зависимостей, полученных в расчетах для тех же условий в разрядном канале без добавок радикалов метила  $\text{CH}_3$  и атомов водорода H (рис. 2). Рассчитанные зависимости концентраций оксида азота  $N_{\text{NO}}$ , диоксида азота  $N_{\text{NO}_2}$  и закиси азота  $N_{\text{N}_2\text{O}}$  от суммарной концентрации  $N_{\text{CH}_4}$  продуктов диссоциации метана свидетельствуют о различии механизмов образования оксидов азота NO,  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на стадии длительного послесвечения СНС-разряда: концентрация оксида азота  $N_{\text{NO}}$  уменьшается с увеличением содержания  $\text{CH}_3$  и H при  $P_{\text{CH}_4} \geq 4.5\%$  и  $v_T = 4.7 \times 10^8 \text{ К/с}$  (рис. 3); концентрации  $N_{\text{NO}_2}$  и  $N_{\text{N}_2\text{O}}$  изменяются слабо при добавке в изначально смесь  $\text{CH}_3$  и H.

Диоксид азота  $\text{NO}_2$  является устойчивым химическим соединением (при температурах ниже 1000 К). Незначительное изменение его концентрации  $N_{\text{NO}_2}$ , по-видимому, связано с замещением атомарных азота и кислорода малыми добавками продуктов диссоциации молекулы метана. Подобное изменение  $N_{\text{N}_2\text{O}}$  закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  может быть обусловлено как химическими превращениями, так и замещением атомарных азота и кислорода малыми добавками  $\text{CH}_3$  и H.

Зависимость концентрации  $N_{\text{NO}}$  оксида азота NO от  $N_{\text{CH}_4}$  обусловлена химическими реакциями (табл. 4, 5, 7–10) с участием компонент смеси NCO, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{HO}_2$ , OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , H, NH, C,  $\text{C}_2$ , CN,  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{HNO}_2$ , HNO,  $\text{N}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HO}$  и HCN. Расчеты показывают, что при добавке радикалов метила  $\text{CH}_3$  и атомов водорода H в изначально смесь в разрядном канале, на временах  $t = 10^{-7} - 10^{-5} \text{ с}$ , образуются в заметных количествах молекулярные компоненты  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , HCO,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{C}_2$ , CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , HNO,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}$ ,  $\text{NH}_3$ , NH, CN,  $\text{C}_2\text{N}_2$ , HCN, NCO и  $\text{C}_2\text{N}$ . В соизмеримом количестве присутствуют оксиды азота NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и атомарные компоненты N, C, O и H. Существенную роль играют реакции (табл. 4, 7, 8 и 10) с участием азотсодержащих компонент NCO,



NH, CN, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO, N<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N и HCN. Это подтверждается результатами расчетов с использованием модели [26] и упрощенных кинетических схем моделей окисления CH<sub>4</sub> в чистом O<sub>2</sub> из работ [27, 28], расширенных уравнениями реакций из табл. 1–3. Установлено, что результаты расчетов зависимостей концентраций NO, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O от  $N_{\text{CH}_4}$  и времени слабо зависят от детализации оригинальных кинетических схем моделей [26–28].

Деструктивное воздействие на оксид азота NO добавок продуктов диссоциации метана в начальную азотно-кислородную смесь, наблюдаемое в эксперименте, подтверждается расчетами, выполненными с использованием модели, разработанной в данной работе, при включении в ее кинетическую схему (табл. 1–3) реакций с участием азотсодержащих соединений (NCO, NH, CN, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO, N<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N и HCN) из табл. 4, 7, 8 и 10. Расчеты показывают, что к концу стадии охлаждения разрядного канала баланс концентрации  $N_{\text{NO}}$  (помимо реакций 3.0, 3.1 и 3.31 из табл. 3) определяется реакциями оксида азота NO (перечень реакций из табл. 7, 8 и 10): с оксидом нитрида азота NCO и атомарным углеродом C (7.11 и 7.15, табл. 7); с диоксидом водорода HO<sub>2</sub> и гидроксидом OH (8.0, 8.9 и 8.1, 8.2, 8.7, табл. 8); с молекулами воды H<sub>2</sub>O и водорода H<sub>2</sub>, атомами водорода H (8.8 и 8.11, 8.12, 8.29, табл. 8); с гидридом азота NH (8.43 и 8.44, табл. 8); с метином CH и метиленом CH<sub>2</sub> (10.6 и 10.7, табл. 10). Из них наиболее важными являются реакции (7.15, 8.43 и 8.44), обуславливающие уменьшение концентрации оксида азота NO к концу стадии охлаждения разрядного канала.

Опосредованную роль в балансе концентрации оксида азота NO играют реакции, которые способствуют уменьшению концентраций атомов O и N и молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в реагирующей смеси. Скорость образования NO понижается за счет реакций (3.1 и 3.31, табл. 3) и реакции рекомбинации (3.0, табл. 3). Дополнительный вклад в убыль оксида азота NO дают реакции (перечень из табл. 4, 5, 7–10), включающие компоненты O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O, N и следующие реагенты: атом C и молекула C<sub>2</sub> углерода, циан CN (4.2 и 4.3, табл. 4); атом H и молекула водорода H<sub>2</sub> (4.16 и 4.17, табл. 4 и 5.1, 5.2, 5.5, 5.6, табл. 5); молекулы аммиака NH<sub>3</sub> и гидрида азота NH (4.20 и 4.24, табл. 4); молекула воды H<sub>2</sub>O (5.3, 5.4, 5.7–5.9, 5.19 табл. 5); гидроксил OH и атом водорода H (5.12, табл. 5 и 8.46, табл. 8); метилен CH<sub>2</sub> и радикалы метила CH<sub>3</sub> (7.5–7.7, табл. 7 и 9.25, табл. 9); молекулы циана CN и оксида углерода CO (7.9, 7.10 и 7.15, табл. 7); оксид нитрида азота NCO (7.12–7.14, табл. 7), молекулы азотистой кислоты HNO<sub>2</sub> и оксида-гидрида азота HNO (8.4, 8.6 и 8.7 табл. 8); молекулы диоксида

азота H<sub>2</sub>O и оксида-гидрида азота HNO (8.16, 8.42 и 8.43, табл. 8); соединение N<sub>2</sub>H и аммиак NH<sub>3</sub> (8.23–8.25, 8.28 и 8.29 табл. 8); формальдегид CH<sub>2</sub>O (9.2 и 9.7, табл. 9); ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (9.60 и 9.61, табл. 9); метилен CH<sub>2</sub> и соединение C<sub>2</sub>HO (9.80–9.82, 9.96, табл. 9); синильная кислота HCN и соединение C<sub>2</sub>HO (10.0–10.2, 10.8, табл. 10). Наиболее важными из них являются реакции: 4.2, 4.3, 4.17 и 4.24 из табл. 4; 7.5–7.7, 7.9, 7.10 и 7.12–7.14 из табл. 7; 8.6, 8.7, 8.24, 8.25, 8.28, 8.29 8.42, 8.43 и 8.46 из табл. 8; 10.0–10.2 из табл. 10.

Таким образом, конкуренция реакций диссоциации и рекомбинации (табл. 1–3), бимолекулярных реакций (3.1 и 3.31, табл. 3) и реакций (табл. 7, 8 и 10) с участием азотсодержащих компонент (NCO, NH, CN, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO, N<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N и HCN) играет ключевую роль в балансе концентраций молекулярных соединений O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и определяет характер их зависимостей от времени. Нарботка оксидов азота NO зависит от наличия и процентного содержания добавки продуктов диссоциации молекулы метана. Результаты расчетов свидетельствуют о необходимости оптимизации процессов разрушения экологически вредных оксидов азота в предполагаемых вариантах применения СНС-разряда для очистки городской атмосферы.

Соотношение концентраций оксидов азота при интенсивном охлаждении разрядного канала ( $v_T = 4.7 \times 10^8$  К/с,  $t_{oh} = 10^{-5}$  с) слабо зависит от содержания в начальный момент времени компонент CH<sub>3</sub> и H:

$$N_{\text{N}_2\text{O}_4} < N_{\text{N}_2\text{O}_5} < N_{\text{NO}_3} \ll N_{\text{NO}_2} \leq N_{\text{N}_2\text{O}} \ll N_{\text{NO}}.$$

Содержание оксида азота NO в смеси является доминирующим. Следует ожидать, что соотношение концентраций оксидов азота будет зависеть от темпа охлаждения газа в разрядном канале. Это явление хорошо известно в горении, как “закалка” оксидов азота. Оно имеет место в двигателе внутреннего сгорания.

Таким образом, соотношение концентраций оксидов азота в смеси можно будет регулировать в зависимости от способа применения СНС-разряда.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита нульмерная кинетическая модель образования и разрушения многоатомных оксидов азота на стадии позднего послесвечения микроволнового самоподдерживающегося несамостоятельного разряда в смеси, состоящей изначально из атомов азота и кислорода с добавками нейтральных продуктов диссоциации молекулы метана (атомов водорода и радикалов метила). Разработана кинетическая схема с соответствующей



базой данных по константам скоростей химических реакций при предположении о наличии равновесного максвелл-больцмановского распределения по степеням свободы реагентов. Исследована кинетика реакций с участием многоатомных оксидов молекулы азота.

Подтверждены основные экспериментальные результаты, полученные на стенде ФАКЕЛ в ИОФ РАН: изначально в газовой среде, состоящей из продуктов диссоциации метана, атомарных азота и кислорода, происходит интенсивное образование молекулярных компонент; добавление продуктов диссоциации молекулы метана в изначальную атомарную азотно-кислородную смесь приводит к снижению концентрации оксида азота NO по отношению к соответствующей концентрации без добавок метана. Результаты свидетельствуют в пользу того, что микроволновой разряд нового типа можно применять для плазмохимической обработки газообразных сред.

Применение разряда является перспективным для газоочистки городской атмосферы от экологически вредных примесей. Современная микроволновая техника позволяет возбуждать плазменный столб длиной до 20–30 м [5]. Возможные варианты систем очистки атмосферы и промышленных выбросов газов посредством СНС-разряда подробно обсуждались в Институте общей физики и Институте прикладной физики [7, 13, 92–95]. Например, в системе очистки земной атмосферы от хлорфторуглеродов предлагалось подпороговые микроволновые пучки генерировать с помощью наземной станции и создавать СНС-разряд в объеме очистки на высоте, задаваемой беспилотником, несущим инициатор разряда. Вариант системы очистки потоков газовых выбросов фабрик, заводов, комбинатов и т.д. позволяет поддерживать СНС-разряд во всем объеме очистки дымохода промышленного предприятия. Система включает устройство (СВЧ-генератор и антенну), расположенное в нижней части дымохода и фокусирующее подпороговый микроволновый пучок в направлении инициатора, установленного в верхней части дымохода.

Работа выполнена за счет средств проекта РНФ № 17-12-01352.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

В табл. 1–10 приведены константы скоростей и уравнения реакций, учитываемые в модели.

Реакции диссоциации и рекомбинации протекают с участием третьей частицы (M или M<sub>C</sub>). Сорт частицы M определяется химическими соединениями, перечисленными в тексте статьи в разд. 2. Сорт частицы M<sub>C</sub> обозначен в табл. 1–3.

Согласно литературным данным, рекомендуемые значения констант скоростей реакций даны с

учетом диапазона температуры T, приведенной (в единицах К) во втором столбце таблиц. Если диапазон температуры не указывается авторами или оказывается уже, чем исследуемый (от 300 К до 5000 К), то в модели выполняется экстраполяция констант скоростей в исследуемый диапазон.

Для большинства реакций, приведенных в таблицах, зависимости от температуры констант скоростей  $k_{f,r}$  прямой (f) и обратной (r) химических реакций аппроксимируются с использованием модифицированной формулы Аррениуса [28, 32, 33, 35]

$$k_{f,r} = A \times T^n \times \exp(-E_a/T).$$

Константы скоростей реакций выражаются в единицах  $\text{моль}^{1-s} \cdot \text{см}^{3(s-1)} \cdot \text{с}^{-1}$ . Величина s определяет порядок реакции. Параметры A, n и E<sub>a</sub> обозначают постоянный предэкспоненциальный множитель, показатель степени в температурном факторе предэкспоненциального множителя и энергетический порог реакции, соответственно, [26, 33].

Константы скоростей для ряда реакций имеют более сложную зависимость от поступательной температуры, чем зависимость, предсказанная по модифицированной формуле Аррениуса. Их величина может определяться не только поступательной температурой, но и концентрацией партнеров по столкновению. Эти макроконстанты скоростей сложных реакций приведены в таблицах с использованием аппроксимационных выражений из работы [32], полученных на основе методов одноквантового ступенчатого возбуждения и переходного состояния [46], модели Трое, модифицированной вариационной теории Кекка [96] и по схеме одноступенчатой дезактивации [97]. Выражения для этих констант скоростей прямых и обратных реакций содержат поправочные коэффициенты  $d_{if}$  и  $d_{ir}$ , соответственно. Нижний индекс i обозначает номер реакции, для которой вводится поправочный коэффициент. Например, для прямой реакции под номером 3.15.7 индекс i принимает значение 3157f.

Величина поправочного коэффициента  $d_{101f}$  для реакций 1.0.1–1.0.5 (табл. 1) рассчитывается по формуле

$$d_{101f} = 1 - \exp(-3354/T).$$

Значения коэффициентов  $d_{101r}$  и  $d_{102r}$  определяются произведением поправочного коэффициента  $d_{101f}$  на константу равновесия  $K_{eq}$  реакций 1.0.1–1.0.5 (табл. 1), соответственно.

Для реакции 2.0.3 (табл. 2) величина коэффициента  $d_{203f}$  изменяется в диапазоне от 0.3 до 1.5. Коэффициенты  $d_{204f,r}$  и  $d_{221f}$  для реакций 2.0.4 и

Таблица 1

№	Реакция Диапазон T, K	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
1.0	$N_2 + M \rightleftharpoons N + N + M$	$3.7 \times 10^{21}$	-1.6	113272	$3 \times 10^{14}$	0.0	-500	[26, 35]
1.0.1	$N_2 + N_2 \rightleftharpoons N + N + N_2$							
	(300–6000)	$3.2 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[32, 36]
	(6000–20000)	$2.3 \times 10^{29}$	-3.5	113200				
	(100–600)				$3 \times 10^{14}$	0.0	-500	
	(600–6300)				$6.9 \times 10^{14}$			
	(6300–20000)				$3.2 \times 10^{16} \times d_{101r}$	0.0	11320	
	(300–15000)	$3.3 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[20]
	(100–600)				$3 \times 10^{14}$	0.0		[20, 37]
	(600–6300)				$6.9 \times 10^{14}$		-500	
1.0.2	$N_2 + N \rightleftharpoons N + N + N$							
	(300–6000)	$7 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[32, 36]
	(6000–20000)	$8.5 \times 10^{25}$	-2.5	113200				
	(100–6000)				$1.9 \times 10^{17} \times d_{101r}$	0.0	11320	
	(6000–20000)				$7 \times 10^{16} \times d_{102r}$	0.0	0	
	(300–15000)	$2 \times 10^{17} \times d_{101f}$	0.0	113200			11320	[20]
	(290–400)				$2 \times 10^{15}$	0.0	-435	[20, 37]
1.0.3	$N_2 + M_C \rightleftharpoons N + N + M_C$							
	$M_C = O_2, NO$							
	10000	$3.2 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[32]
	(100–20000)				$3.2 \times 10^{16} \times d_{101r}$	0.0	11320	
	(300–15000)	$3.3 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[20]
	(290–400)				$6.7 \times 10^{14}$	0.0	-435	[20, 37]
1.0.4	$N_2 + O \rightleftharpoons N + N + O$							
	(10000)	$7 \times 10^{16} \times d_{101f}$	0.0	113200				[32]
	(100–6000)				$1.9 \times 10^{17} \times d_{101r}$	0.0	11320	
	(6000–20000)				$7 \times 10^{16} \times d_{102r}$	0.0	0	
	(300–15000)	$2 \times 10^{17} \times d_{101f}$	0.0	113200			11320	[20, 37]
	(290–400)				$2 \times 10^{15}$	0.0	-435	
1.0.5	$N + N + CO_2 \rightarrow N_2 + CO_2$							
	(290–400)	—	—	—	$2.3 \times 10^{15}$	0.0	-435	[20, 37]
1.1	$N + N_3 \rightarrow N_2 + N_2$							
	(298)	$9.6 \times 10^{12}$	0.0	0.0	—	—	—	[32, 36]
1.2	$N_3 + N_3 \rightarrow N_2 + N_2 + N_2$							
	(298)	$8.4 \times 10^{11}$	0.0	0.0	—	—	—	[32, 36]

Таблица 2

№	Реакция (диапазон $T, K$ )	$k_f$			$k_r$			Ссылка						
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$							
2.0	$O_3 + M \rightleftharpoons O_2 + O + M$	$4 \times 10^{14}$	0.	11400	$6.9 \times 10^{12}$	0.	-1050	[26, 35]						
2.0.1	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O + O_3$ (300–3000)	$4.3 \times 10^{14}$	0.	11173	–	–	–	[32, 38]						
2.0.2	$O_3 + O_2 \rightleftharpoons O_2 + O + O_2$ (348–433) (219–1000) (290–4000) (200–4000)	$2 \times 10^{12}$	0.	11726	–	–	–	[32, 39]						
					$3.1 \times 10^{14}$	-1.25	0.							
		$1.5 \times 10^{14}$	0.	11600	$1.4 \times 10^{19}$	-1.9	0.	[20, 37]						
2.0.3	$O_3 + N_2 \rightleftharpoons O_2 + O + N_2$ (200–1000) (290–4000) (200–1000) (1000–4000)	$2.5 \times 10^{14} \times d_{203f}$	0.	11430	$2 \times 10^{19}$	-2	0.	[32, 40]						
								$4 \times 10^{14}$	0.	11600			[20, 37]	
					$3 \times 10^{21}$	-2.8	0.							
					$1 \times 10^{19}$	-1.9	0.							
2.0.4	$O_3 + M_C \rightleftharpoons O_2 + O + M_C$ $M_C = O, N$ (290–4000) (200–1000) (1000–4000)	$2.5 \times 10^{15} \times d_{204r}$	0.	11600				[20, 37]						
					$7.2 \times 10^{19}$	-1.9	0.							
					$2 \times 10^{18} \times d_{204r}$	-1.9	0.							
2.0.5	$O_2 + O + NO \rightarrow O_3 + NO$ (200–4000)				$1.4 \times 10^{19}$	-1.9	0.	[20, 37]						
2.0.6	$O_3 + CO_2 \rightarrow O_2 + O + CO_2$ (348–433)	$2 \times 10^{12}$	0.	11726	–	–	–	[32, 39]						
2.1	$O_3 + O \rightleftharpoons O_2 + O_2$ (298) (220–440) (220–1000) (293–1000) (220–2500)	$1.1 \times 10^{13}$	0.	2300	$1.2 \times 10^{13}$	0.	50500	[26, 35]						
								$4.8 \times 10^9$	0.	0.	–	–	–	[32, 41]
								$4.8 \times 10^{12}$	0.	2060	–	–	–	
								$1.2 \times 10^{13}$	0.	2280	–	–	–	[20, 32, 40]
											$4.8 \times 10^{12}$	0.	49824	[32, 42]
			$1.2 \times 10^{13}$	0.	49800	[20, 37]								
2.2	$O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$	$2.6 \times 10^{18}$	0.	59580	$1.1 \times 10^{14}$	-1.	-900	[26, 35]						
2.2.1	$O_2 + O_2 \rightleftharpoons O + O + O_2$													

Таблица 2. Окончание

№	Реакция (диапазон $T$ , К)	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
2.2.2	(300–4000)	$2.2 \times 10^{16} \times d_{221f}$	0.	59380	$8.9 \times 10^{16}$	-0.63	0.	[32]
	(4000–20000)							
	(300–10000)	$9.8 \times 10^{24}$	-2.5	59380	$9.8 \times 10^{24} \times K_{eq}$	-2.5	59380	[20, 32, 37]
		$2.2 \times 10^{16} \times d_{221f}$	0.	59380				
	(290–4000)				$1.5 \times 10^{16}$	-0.41	0.	
2.2.3	$O_2 + O \rightleftharpoons O + O + O$							
	(300–4000)	$7.8 \times 10^{16} \times d_{221f}$	0.	59380	$3.5 \times 10^{25} \times K_{eq}$	-2.5	59380	[32]
	(4000–20000)	$3.5 \times 10^{25}$	-2.5	59380				
	(300–10000)	$7.7 \times 10^{16} \times d_{221f}$	0.	59380				[20, 32, 37]
	(290–4000)				$5.4 \times 10^{16}$	-0.41	0.	
2.2.4	$O_2 + N \rightleftharpoons O + O + N$							
	(2800–7000)	$5.5 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[32]
	(300–20000)				$2.4 \times 10^{24} \times K_{eq}$	-2.5	59380	
	(300–10000)	$3.7 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[20, 32, 37]
	(290–4000)				$1.2 \times 10^{16}$	-0.41	0.	
2.2.5	$O_2 + N_2 \rightleftharpoons O + O + N_2$							
	(2800–7000)	$5.5 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[32]
	(190–500)				$1 \times 10^{14}$	0.	-720	[20, 32, 37]
	(500–20000)				$2.4 \times 10^{24} \times K_{eq}$	-2.5	59380	
	(300–10000)	$3.7 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[20, 37]
2.3	$O_2 + NO \rightleftharpoons O + O + NO$							
	(500–4000)				$3.8 \times 10^{15}$	-0.41	0.	
	(2800–7000)	$5.5 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[32]
	(300–20000)				$2.4 \times 10^{24} \times K_{eq}$	-2.5	59380	
	(300–10000)	$3.7 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				[20, 32, 37]
2.3	$O_2 + CO_2 \rightleftharpoons O + O + CO_2$							
	(290–4000)				$2.5 \times 10^{15}$	-0.41	0.	
	(290–500)				$9.45 \times 10^{15}$	-0.41	0.	[20, 32, 37]
	(500–4000)				$1.3 \times 10^{14}$	0.	-900	
	(300–10000)	$7.4 \times 10^{15} \times d_{221f}$	0.	59380				

Таблица 3

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
3.0	$\text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$4.0 \times 10^{20}$	-1.5	76042	$1 \times 10^{20}$	-1.5	0.	[26, 35]
3.0.1	$\text{NO} + \text{M}_C \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}_2, \text{O}_2$	$6 \times 10^{15} \times d_{301f}$	0.	75500	$6.4 \times 10^{16}$	-0.5	0.	[32]
	(4000–7500) (200–20000)							
	(4000–7500) (200–4000)	$5 \times 10^{15}$	0.	75994	$6.3 \times 10^{16}$	-0.5	0.	[20] [20, 37]
3.0.2	$\text{NO} + \text{M}_C \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}, \text{O}, \text{NO}$	$1.2 \times 10^{17} \times d_{301f}$	0.	75500	$6.4 \times 10^{16}$	-0.5	0.	[32, 43, 44]
	(4000–7500) (200–20000)							
	(4000–7500) (200–4000)	$1 \times 10^{17}$	0.	75994	$2 \times 10^{19}$	-1	0.	[20] [20, 37]
3.0.3	$\text{N} + \text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ (200–4000)				$5 \times 10^{19}$	-1	0.	[20, 37]
3.1	$\text{O} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{NO}$	$5 \times 10^{13}$	-1	37940	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	[26, 35]
	(200–400) (200–4000)				$1.9 \times 10^{13}$	0.	0.	[32, 45]
	(2000–5000) (2000–5000)	$1.8 \times 10^{14}$	0.	38370	$6.3 \times 10^{11}$	0.5	0.	[20, 32, 46] [20, 46]
		$7.6 \times 10^{13}$	0.	38000				[32, 42]
3.2	$\text{O}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}$	$1 \times 10^{12}$	0.	23568	$1 \times 10^{13}$	0.	302	[26, 35]
	(230–2500) (300–550)				$2 \times 10^{12}$	0.2	0.	[20, 32, 42]
		$1.7 \times 10^{12}$	0.	23400				
3.3	$\text{M} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	$1 \times 10^{16}$	0.	32712	$1 \times 10^{15}$	0.	-941	[26, 35]
3.3.1	$\text{N}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{N}_2$	$4 \times 10^{20}$	-2	36180	$2 \times 10^{21}$	-1.8	0.	[20, 37]
	(200–4000) (200–2500)							
	(600–5000)	$1 \times 10^{16} \times d_{331f}$	0.					[32, 47]
	$\text{NO} + \text{O} + (\text{N}_2) \rightarrow (\text{N}_2) + \text{NO}_2$ (200–5000)				$3.2 \times 10^{12} \times d_{331r}$	0.3	0.	[32, 48]
3.3.2	$\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{O}_2$	$3 \times 10^{20}$	-2	36180	$1.6 \times 10^{21}$	-1.8	0.	[20, 32]
	(200–4000) (200–2500)							
	(600–5000)	$1 \times 10^{16} \times d_{331f}$	0.	33000				[32, 47]
	$\text{NO} + \text{O} + (\text{O}_2) \rightarrow (\text{O}_2) + \text{NO}_2$ (200–5000)				$3.2 \times 10^{12} \times d_{331r}$	0.3	0.	[32, 48]

Таблица 3. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
3.3.3	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{NO}$ (200–4000)	$3 \times 10^{21}$	-2	36180				[20, 37]
	(200–2500)				$1.6 \times 10^{21}$	-1.8	0.	
	(600–5000)	$1 \times 10^{16} \times d_{331f}$	0.	33000				[32, 47]
	$\text{NO} + \text{O} + (\text{NO}) \rightarrow (\text{NO}) + \text{NO}_2$ (200–5000)				$3.2 \times 10^{12} \times d_{331r}$	0.3	0.	[32, 48]
3.3.4	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{NO}_2$ (200–4000)	$2.4 \times 10^{21}$	-2	36180	—	—	—	[20, 37]
	$\text{NO} + \text{O} + (\text{NO}_2) \rightarrow (\text{NO}_2) + \text{NO}_2$ (200–5000)				$3.2 \times 10^{12} \times d_{331r}$	0.3	0.	[32, 48]
3.3.5	$\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{N}_2\text{O}$ (600–5000)	$1 \times 10^{16} \times d_{331f}$	0.	33000				[32, 47]
	$\text{NO} + \text{O} + (\text{N}_2\text{O}) \rightarrow (\text{N}_2\text{O}) + \text{NO}_2$ (200–5000)				$3.2 \times 10^{12} \times d_{331r}$	0.3	0.	[32, 48]
3.4	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$	$3.6 \times 10^{12}$	0.	0.	$1 \times 10^{11}$	0.	39200	[26, 35]
	(298)	$1.4 \times 10^{12}$	0.	0.				[20, 32, 49, 50]
	(298)				$9 \times 10^9$	0.	39198	[32]
	(300–2500)				$3.4 \times 10^9$	-0.5	39200	[20]
3.5	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$ (300–3000)	$2 \times 10^{12}$	0.	13500	$1.2 \times 10^9$	0.	-590	[26, 35]
	(273–5000)	$2 \times 10^{12}$	0.	13500	—	—	—	[20, 32, 42]
					$1.3 \times 10^9$	0.	-530	[32, 42]
3.6	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (200–400)	$1.2 \times 10^{12}$	0.	1400	—	—	—	[26]
	(200–500)	$2.6 \times 10^{12}$	0.	1560				[32, 42]
	(250–350)				$1.7 \times 10^{12}$	0.	25400	[20, 32, 51]
		$1.5 \times 10^{11}$	0.	765	$1.7 \times 10^{12}$	0.	25400	[20]
3.7	$\text{M} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$4 \times 10^{20}$	-1.5	75490	$1.4 \times 10^{13}$	0.	10400	[26, 35]
3.7.1	$\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O} + \text{N}_2$ $\text{M}_C = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}$ (1500–2500)	$2.2 \times 10^{18}$	-1	29000				[20, 37]
					$1.4 \times 10^{13}$	0.	10400	[20]
	(500–5000)	$4 \times 10^{19} \times d_{371f}$	—	32000				[32, 47, 52]
	$\text{N}_2 + \text{O} + (\text{M}_C) \rightarrow (\text{M}_C) + \text{N}_2\text{O}$ (400–5000)				$1.2 \times 10^{18} \times d_{371r}$	-1.25	13400	[32]

Таблица 3. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
3.8	$N_2O + O \rightleftharpoons NO + NO$	$6.9 \times 10^{13}$	0.	13400	$1.3 \times 10^{12}$	0.	32100	[26, 35]
	(300–2500)	$9.1 \times 10^{13}$	0.	14090				[20, 32]
	(1200–2500)				$1.3 \times 10^{12}$	0.	32100	[20, 37]
	(300–5000)	$1.1 \times 10^{14}$	0.	14494				[32]
3.9	$N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$				$3.1 \times 10^{12}$	0.	33664	
	(1000–2500)	$1.1 \times 10^{14}$	0.	14100	$1.3 \times 10^{12}$	0.	32100	[26, 35]
	(300–10000)	$5 \times 10^{12}$	0.	14000				[20, 37]
	(300–5000)	$3.5 \times 10^{13}$	0.	11986	$1.5 \times 10^{14}$	0.	50390	[20, 32]
3.10	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O$							
	(298)	$5 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[26, 35]
3.11	$N_2O + NO \rightleftharpoons NO_2 + N_2$							
	(900–2500)	$1.8 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[20, 32, 41, 45, 53]
	(300–5000)	$1 \times 10^{14}$	0.	25000	$7.6 \times 10^{15}$	0.	43697	[26, 35]
		$2.8 \times 10^{14}$	0.	25170	–	–	–	[20, 37]
3.12	$N_2O + N \rightarrow NO + N_2$	$5.5 \times 10^{15} \times K_{311f}$	0.	26472	–	–	–	[32]
		$1 \times 10^{13}$	0.	10000	–	–	–	[26, 35]
3.13	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$7.2 \times 10^{10}$	0.	2450	–	–	–	[26, 35]
	(230–360)	$7.2 \times 10^{10}$		2450	$9.1 \times 10^{11}$	0.	15020	[20, 32, 37, 54]
3.14	$N_2 + O_3 \rightarrow N_2O + O_2$	$6 \times 10^{10}$	0.	10000	–	–	–	[26, 35]
3.15	$NO_3 + M \rightarrow NO_2 + O + M$	$1.1 \times 10^{16}$	0.	32000	–	–	–	[26, 35]
3.15.1	$NO_3 + M_C \rightleftharpoons NO_2 + O + M_C$							
	$M_C = N_2, O_2$							
	(200–1500)	$1.7 \times 10^{24}$	–2	25000				
	(200–400)				$2.9 \times 10^{21}$	–2	0.	[20, 37]
3.15.1	$NO_2 + O + (M_C) \rightarrow NO_3 + (M_C)$	$2 \times 10^{14} \times d_{3151f}$	0.	23234				
	(200–2000)							[32]
3.15.2	$NO_3 + NO \rightleftharpoons NO_2 + O + NO$				$1.32 \times 10^{12} \times d_{3151r}$	0.	0.	[32, 45, 55]
	(200–1500)	$1.7 \times 10^{24}$	–2	25000				
3.15.3	$NO_3 + M_C \rightleftharpoons NO_2 + O + M_C$							
	$M_C = N, O$				$7 \times 10^{21}$	–2	0.	
	(200–1500)	$1.7 \times 10^{25}$	–2	25000				[20, 37]



Таблица 3. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
3.15.4	(1000–4000) $\text{NO}_3 + \text{M}_C \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{CO}, \text{CO}_2$				$3.8 \times 10^{22}$	-2	0.	[32]
	(200–2000) $\text{NO}_2 + \text{O} + (\text{M}_C) \rightarrow \text{NO}_3 + (\text{M}_C)$	$2 \times 10^{14} \times d_{3154f}$	0.	23234				
3.16.1	(200–2500) $\text{NO}_3 + \text{M}_C \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}_2, \text{O}_2$				$1.32 \times 10^{12} \times d_{3154r}$	0.	0.	[32, 45, 55]
	(3500–3700) $\text{O}_2 + \text{NO} + (\text{M}_C) \rightarrow \text{NO}_3 + (\text{M}_C)$	$4 \times 10^{14} \times d_{3161f}$	0.	23234	–	–	–	[32]
3.16.2	(200–1500) $\text{NO}_3 + \text{M}_C \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{CO}, \text{CO}_2$	$3.4 \times 10^{24}$	-2	25000	–	–	–	[20, 37]
	(300–5000) $\text{O}_2 + \text{NO} + (\text{M}_C) \rightarrow \text{NO}_3 + (\text{M}_C)$				$2.3 \times 10^{13} \times d_{3161r}$	0.	23050	[32]
3.16.3	(300–5000) $\text{NO}_3 + \text{M}_C \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{CO}, \text{CO}_2$	$4 \times 10^{14} \times d_{3162f}$	0.	23234				[32]
	(300–5000) $\text{O}_2 + \text{NO} + (\text{M}_C) \rightarrow \text{NO}_3 + (\text{M}_C)$				$2.3 \times 10^{13} \times d_{3162r}$	0.	23050	[32]
3.16.4	(200–1500) $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}$	$3.4 \times 10^{24}$	-2	25000	–	–	–	[20, 37]
3.17	(200–1500) $\text{NO}_3 + \text{M}_C \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO} + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}, \text{O}$	$4.1 \times 10^{25}$	-2	25000				[20, 37]
	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$1.3 \times 10^{19}$	0.	9700	$2.3 \times 10^{12}$	0.	0.	[26, 35]
3.17.1	(200–400) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}_C \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_5,$ $\text{NO}, \text{CO}_2$	$1 \times 10^{24}$	-4.4	11080	$1 \times 10^{28}$	-4.1	0.	[20, 56]
	(200–1000) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}_C) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M}_C)$	$1.6 \times 10^{17} \times d_{3171f}$	-0.9	11080				[32]
3.18	(200–1000) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$				$3.1 \times 10^{11} \times d_{3171r}$	0.2	0.	
	(300–850)	$1.4 \times 10^{11}$	0.	1600	–	–	–	[32, 42]

Таблица 3. Окончание

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$N$	$E_a$	
3.19	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ (298)	$4.2 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[32, 49, 50]
3.20	$\text{O}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ (300)	$\leq 1.2 \times 10^8$	0.	0.	—	—	—	[32]
3.21	$\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (298)	$6 \times 10^{12}$	0.	0.	—	—	—	[32, 45, 57]
3.22	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$ (300–10000)	$3.1 \times 10^{11} \times K_{eq}$	0.	33664	$3.1 \times 10^{11}$	0.	33664	[32]
3.23	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$ (500–2300)	$2.4 \times 10^{15} \times d_{323f}$	0.	19628	—	—	—	[32]
3.24	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (293–309) (600–1100)	$3 \times 10^{12}$	0.	3000	—	—	—	[32, 51]
		$2.6 \times 10^{12}$	0.	3850	—	—	—	[20]
3.25	$\text{O} + \text{N}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$ (433–633)	$6 \times 10^{12}$	0.	0.	—	—	—	[32, 58]
3.26	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ (298)	$2.5 \times 10^6$	0.	0.	—	—	—	[20, 59]
3.27.1	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}_C \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}_C$ $\text{M}_C = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}_2, \text{CO}_2$ (200–1000) $2 \times \text{NO}_2 + (\text{M}_C) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + (\text{M}_C)$ (200–1000)	$3 \times 10^{17} \times d_{3271f}$	–0.8	6392	$3.1 \times 10^7 \times d_{3271r}$	1.7	0.	[32]
3.28	$3 \times \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$ (753–813)	$1.3 \times 10^{10}$	0.	13588	—	—	—	[32, 60]
3.29	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ (300–500)	$2.9 \times 10^7$	0.	–400	—	—	—	[32, 42]
3.30	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (300–5000)	$10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[32]
3.31	$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}_2$ (1000–3000) (200–300) (300–3000)	$1.5 \times 10^9$	0.	19500	—	—	—	[32, 42]
					$2.7 \times 10^{12}$	0.	3220	
					$6.4 \times 10^9$	0.	3150	[20, 42]
3.32	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{O}$ (298)	$5.5 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[32, 49, 50]

Таблица 4

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
4.0	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$ (1200–2150)	$3.2 \times 10^{11}$		18950	$2.75 \times 10^{12}$	0.	22090	[26, 61]
		—	–0.	—	$1.7 \times 10^{13}$	0.	26520	[28, 62]
4.1	$\text{CO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O} + \text{M}$ (1200–2150)	$5.5 \times 10^{21}$	–1	66427	$5.9 \times 10^{15}$	0.	2066	[26, 61]
		—	—	—	$6.2 \times 10^{14}$	0.	1510	[28, 62]
4.2	$\text{CN} + \text{N} \rightleftharpoons \text{C} + \text{N}_2$	$1 \times 10^{15}$	–0.5	0.	$6.3 \times 10^{13}$	0.	23194	[26]
4.3	$\text{CN} + \text{CN} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{N}_2$	$6.3 \times 10^{11}$	0.	0.	$1.3 \times 10^{12}$	0.	3397	[26]
4.4	$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$2.2 \times 10^{14}$	0.	48300	$9 \times 10^{17}$	–1	0.	[26, 35]
4.5	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow$ $\text{NH}_2 + \text{NH} + \text{M}$	$1 \times 10^{16}$	0.	21000	—	—	—	[26, 35]
4.6	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$1 \times 10^{16}$	0.	21000	—	—	—	[26, 35]
4.7	$\text{N}_2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2 \times 10^{14}$	0.	10000	$6.6 \times 10^{11}$	1	6189	[26, 35]
4.8	$\text{NH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2.5 \times 10^{16}$	0.	47200	$7.9 \times 10^{15}$	0.	–7056	[26, 35]
4.9	$\text{NH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$6.3 \times 10^{14}$	0.	47000	–	—	—	[26, 35]
4.10	$\text{NH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H} + \text{M}$	$3.2 \times 10^{21}$	–2	42000	$2 \times 10^{17}$	–0.5	0.	[26, 35]
4.11	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.3 \times 10^{13}$	0.	1260	—	—	—	[26, 35]
4.12	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1 \times 10^{12}$	0.	1000	—	—	—	[26, 35]
4.13	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$1.6 \times 10^{12}$	0.	0.	—	—	—	[26, 35]
4.14	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_3$	$1 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[26, 35]
4.15	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	500	$6.5 \times 10^9$	0.5	23184	[26, 35]
4.16	$\text{N}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2$	$4 \times 10^{13}$	0.	1500	$4.3 \times 10^9$	0.	56952	[26, 35]
4.17	$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$	$5 \times 10^{13}$	0.	1000	$2.3 \times 10^{14}$	0.	15775	[26, 35]
4.18	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$1 \times 10^{12}$	0.5	1000	—	—	—	[26, 35]
4.19	$\text{NH} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{N}$	$2 \times 10^{11}$	0.5	1000	$1.4 \times 10^{12}$	0.5	11894	[26, 35]
4.20	$\text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1 \times 10^{15}$	0.	57960	[26, 35]
4.21	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	$7.9 \times 10^{11}$	0.5	10850	—	—	—	[26, 35]
4.22	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{H}$	$1 \times 10^{13}$	0.	5000	—	—	—	[26, 35]
4.23	$\text{N}_2\text{H} + \text{N}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	5000	$5 \times 10^{13}$	0.	33264	[26, 35]
4.24	$\text{NH} + \text{N} \rightleftharpoons \text{H} + \text{N}_2$	$6.3 \times 10^{11}$	0.5	0.	$1.6 \times 10^{13}$	0.5	75902	[26, 35]

Таблица 5

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
5.0	$\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O} + \text{M}$	$8.5 \times 10^{18}$	-1	50830	$7.1 \times 10^{18}$	-1	0.0	[26, 30, 62]
5.1	$\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$2.2 \times 10^{14}$	0.	8455	$1.3 \times 10^{13}$	0.	350	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	$3.6 \times 10^{16}$	-0.7	8605	—	—	—	[28, 63]
5.2	$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$1.8 \times 10^{10}$	1	4480	$8.3 \times 10^9$	1	3500	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	$5.1 \times 10^4$	2.67	3170	—	—	—	[28, 64]
5.3	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2$	$8.4 \times 10^{13}$	0.	10116	$2 \times 10^{13}$	0.	2600	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	$4.6 \times 10^8$	1.6	9712	—	—	—	[28, 64]
5.4	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$5.8 \times 10^{13}$	0.	9095	$5.3 \times 10^{12}$	0.	503	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	$4.6 \times 10^9$	1.3	8605	—	—	—	[28, 62]
5.5	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$1.7 \times 10^{15}$	0.	24200	$1.7 \times 10^{13}$	0.	24100	[26, 30, 62]
5.6	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$2.1 \times 10^{15}$	0.	23000	$1.5 \times 10^{15}$	0.	-500	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	—	—	—	$6.2 \times 10^{17}$	-0.8	0.	[28, 64]
5.7	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HO}_2$	$1.9 \times 10^{13}$	0.	24100	$1.3 \times 10^{13}$	0.	0.	[26, 30, 62]
		—	—	—	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	[27]
		—	—	—	$6.6 \times 10^{14}$	0.0	1057	[28, 62]
5.8	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HO}_2$	$4.8 \times 10^{11}$	0.37	28743	$1 \times 10^{13}$	0.	540	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	—	—	—	$3 \times 10^{13}$	0.	855.5	[28, 64]
5.9	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.5 \times 10^{15}$	0.5	36600	$3 \times 10^{14}$	0.	0.	[26, 30, 62]
		—	—	—	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	[27]
	(1200–2150)	—	—	—	$1.4 \times 10^{16}$	-1	0.	[28, 62]
5.10	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$7.2 \times 10^9$	0.43	36100	$6.5 \times 10^{11}$	0.	9400	[26, 30, 62]
5.11	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HO}_2$	$1.2 \times 10^{13}$	0.	20200	$2.5 \times 10^{14}$	0.	950	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	—	—	—	$1.7 \times 10^{14}$	0.	453	[28, 62]
5.12	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{HO}_2$	$1.3 \times 10^{13}$	0.	28200	$5.0 \times 10^{13}$	0.	-500	[26, 30, 62]

Таблица 5. Окончание

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
5.13	(1200–2150)	–	–	–	$1.7 \times 10^{13}$	0.	–201	[28, 62]
	$H_2O_2 + M \rightleftharpoons OH + OH + M$	$1.2 \times 10^{17}$	0.	22900	$9.1 \times 10^{14}$	0.	–2650	[26, 30, 62]
5.14	(1200–2150)	$1.8 \times 10^{16}$	0.	21590	–	–	–	[28, 64]
	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	$1.7 \times 10^{12}$		1900	$6 \times 10^{11}$	0.	9300	[26, 30, 62]
5.15	(1200–2150)		0.	1912	–	–	–	[28, 64]
	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons H_2O + OH$	$5 \times 10^{14}$	0.	5000	$2.4 \times 10^{14}$	0.	40500	[26, 30, 62]
5.16	(1200–2150)	$2.4 \times 10^{13}$	0.	2013	–	–	–	[28, 62]
	$HO_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{13}$	0.	500	$3 \times 10^{13}$	0.	21600	[26, 30, 62]
5.17	(1200–2150)		0.	0.	–	–	–	[27]
	$HO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + OH$	$1.8 \times 10^{13}$	0.	15100	$1 \times 10^{13}$	0.	910	[26, 30, 62]
5.18	(1200–2150)	–	–	–	$1.7 \times 10^{12}$	0.	151	[28, 62]
	$OH + HO_2 \rightleftharpoons O + H_2O_2$	$5.2 \times 10^{10}$	0.5	10600	$2 \times 10^{13}$	0.	2950	[26, 30, 62]
5.19	(1200–2150)	–	–	–	$9.7 \times 10^6$	2	2013	[28, 62]
	$H_2O + O_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O$	$3.4 \times 10^{15}$	0.5	44800	$8.4 \times 10^{11}$	0.	2130	[26, 30, 62]
5.20	$H_2O + M \rightleftharpoons OH + H + M$	$1 \times 10^{24}$	–2.2	59000	$2.2 \times 10^{22}$	–2	0.	[26, 30, 62]
	(1200–2150)	$3.5 \times 10^{15}$	0.	52940	–	–	–	[28, 64]

2.2.1–2.2.5, 2.3 (табл. 2), соответственно, определяются выражениями

$$d_{204f} = \exp(170/T), \quad d_{204r} = \exp(1060/T), \\ d_{221f} = 1 - \exp(-2240/T).$$

Для определения значения поправочного коэффициента  $d_{301f}$  (для реакций 3.0.1 и 3.0.2, табл. 3) используется соотношение

$$d_{301f} = 1 - \exp(-2700/T).$$

Коэффициенты  $d_{331f,r}$  для реакций диссоциации и рекомбинации (3.3.1–3.3.5, табл. 3) рассчитываются из выражений

$$d_{331f} = \left[ 1 + 706 \times \exp\left\{-\frac{2164}{T}\right\} \times \frac{X_{NO_2}}{\sum_m X_m \times R_m} \right]^{-1},$$

$$d_{331r} = \left[ \frac{K_\infty}{K_{Ar}^0 \times (N_{(N_2, O_2, NO, NO_2, N_2O)}/N_A) \times \sum_m X_m \times R_m} \right]^{-1} \times F^Y, \\ Y = \left\{ 1 + \lg^2 \left[ \frac{K_{Ar}^0 \times (N_{(N_2, O_2, NO, NO_2, N_2O)}/N_A) \times \sum_m R_m \times X_m}{K_\infty} \right] \right\}^{-1}, \\ K_{Ar}^0 = 2.3 \times 10^{-16} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.8}, \quad K_\infty = 1.8 \times 10^{13} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{0.3}.$$

Таблица 6

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
6.0	$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$ (1200–2150)	$7.6 \times 10^{14}$	0.	7993	$2 \times 10^{13}$	0.	7212	[26, 61]
		$1.3 \times 10^{13}$	0.	5640	–	–	–	[27]
		$1.3 \times 10^4$	3	4026	–	–	–	[28, 64]
6.1	$CH_4 + M \rightleftharpoons CH_3 + H + M$	$1.41 \times 10^{17}$	0.	44554	$2.8 \times 10^{11}$	1	–9828	[26, 61]
6.2	$CH_3 + M \rightarrow CH_2 + H + M$ (1200–2150)	$2.5 \times 10^{16}$	0.	46368				[26, 61]
		$1.9 \times 10^{16}$	0.	45990	–	–	–	[28, 65]
6.3	$CH_3 + M \rightarrow CH + H_2 + M$ (1200–2150)	$1 \times 10^{16}$	0.	43848	–	–	–	[26, 61]
		$1 \times 10^{16}$	0.	42920	–	–	–	[28, 66]
6.4	$CH_2 + M \rightarrow C + H_2 + M$	$3.16 \times 10^{14}$	0.	34776	–	–	–	[26, 61]
6.5	$C_2H_6 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$2.24 \times 10^{19}$	–1	44500	$8.9 \times 10^{19}$	0.	0.	[26, 61]
		–	–	–	$1. \times 10^{14}$	0.	0.	[27]
6.6	$C_2H_6 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5 + CH_4$ (1200–2150)	$5.5 \times 10^{-1}$	4	4169	$8.4 \times 10^{-2}$	4.14	6322	[26, 62]
		$1.6 \times 10^{-7}$	6	3070	–	–	–	[28, 64]
6.7	$C_2H_5 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + H$ (1200–2150)	3.2	3.6	4253	$5.5 \times 10^2$	3.5	2600	[26, 62]
		–	–	–	$1.45 \times 10^9$	1.5	3724	[28, 64]
6.8	$C_2H_5 + M \rightleftharpoons C_2H_4 + H + M$	$2 \times 10^{15}$	0.	15120	$4.2 \times 10^{10}$	0.	5544	[26, 61]
6.9	$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_5 + H$	$1 \times 10^{13}$	0.	34300	$1.8 \times 10^{12}$	0.	0.	[26, 62]
6.10	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$ (1200–2150)	$2.6 \times 10^{17}$	0.	39957	$4.2 \times 10^{10}$	1	18406	[26, 61]
		$3.5 \times 10^{16}$	0.	35980	–	–	–	[28, 67]
6.11	$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$ (1200–2150)	$1.3 \times 10^6$	2.53	6160	$3 \times 10^4$	2.6	4298	[26, 62]
		$5.4 \times 10^{14}$	0.	7498	–	–	–	[28, 64]
6.12	$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$ (1200–2150)	6.6	3.7	4780	1.45	4	2754	[26, 62]
		$1.3 \times 10^{13}$	0.	5586	–	–	–	[28, 64]
6.13	$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$ (1200–2150)	$9.6 \times 10^{13}$	0.	0.	$2.4 \times 10^{12}$	0.	32700	[26, 62]
		$1.2 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 64]
6.14	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$ (1200–2150)	$3.9 \times 10^{11}$	0.	0.	–	–	–	[26, 62]
		$2 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 68]
6.15	$C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$	$3 \times 10^{16}$	0.	54432	$1.8 \times 10^{11}$	1	–9778	[26, 61]
6.16	$C_2H_2 + CH_3 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H$	$1.8 \times 10^{11}$	0.	8700	$1.8 \times 10^{12}$	0.	250	[26, 62]
6.17	$C_2H_2 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_3 + C_2H$	$9.6 \times 10^{12}$	0.	42500	$9.6 \times 10^{11}$	0.	0.	[26, 62]
6.18	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$ (1200–2150)	$6 \times 10^{13}$	0.	7599				[28, 64]
6.19	$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$ (1200–2150)	$4.2 \times 10^{13}$	0.	0.				[28, 64]
6.20	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	$3.8 \times 10^{17}$	0.	49473				[26, 61]

Таблица 6. Окончание

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
6.21	(1200–2150)	$2.6 \times 10^{17}$	0.	48610	–	–	–	[28, 67]
	$C_2H_3 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H + M$	$7.9 \times 10^{14}$	0.	15876	$1.2 \times 10^{11}$	1	5242	[26, 61]
6.22	(1200–2150)	$4.2 \times 10^{41}$	–7.5	22900	–	–	–	[28, 64]
	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	$1.4 \times 10^{14}$	0.	0.	–	–	–	[28, 66]
6.23	(1200–2150)	$6 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 69]
	$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$							
6.24	(1200–2150)	$1.8 \times 10^{14}$	0.	7246	–	–	–	[28, 70]
	$CH_4 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$							
6.25	(1200–2150)	$3.2 \times 10^{13}$	0.	6793	–	–	–	[28, 64]
	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$							
6.26	(1200–2150)	$1.8 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[28, 62]
	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$							

Таблица 7

№	Реакция	$k_f$			$k_r$		
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$
7.0	$HCN + M \rightarrow CN + N + M$	$5.7 \times 10^{16}$	0.	59018	–	–	–
7.1	$HCN + CH \rightleftharpoons C_2N + H_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$3.3 \times 10^{13}$	0.	19832
7.2	$CN + H_2 \rightleftharpoons HCN + H$	$2.5 \times 10^2$	3.62	963	$7.8 \times 10^2$	3.62	10282
7.3	$CN + HCN \rightleftharpoons C_2N_2 + H$	$2 \times 10^{13}$	0.	0.	$4.8 \times 10^{14}$	0.	3457
7.4	$CN + CH \rightleftharpoons C_2N + H$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1 \times 10^{14}$	0.	28980
7.5	$N_2 + CH_2 \rightleftharpoons HCN + NH$	$1 \times 10^{13}$	0.	37649	$7.2 \times 10^{12}$	0.	22116
7.6	$CH_3 + N \rightarrow HCN + H + H$	$7 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–
7.7	$CH_2 + N \rightarrow HCN + H$	$5 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–
7.8	$N + C_2H_3 \rightleftharpoons HCN + CH_2$	$2 \times 10^{13}$	0.	0.	$4 \times 10^{12}$	0.	25427
7.9	$CN + O_2 \rightleftharpoons NCO + O$	$5.6 \times 10^{12}$	0.	0.	$1.35 \times 10^{13}$	0.	2722
7.10	$CN + O \rightleftharpoons CO + N$	$2 \times 10^{13}$	0.	242	$1 \times 10^{14}$	0.	39110
7.11	$CN + NO_2 \rightleftharpoons NCO + NO$	$3 \times 10^{13}$	0.	0.	$7.1 \times 10^{14}$	0.	25770
7.12	$CN + N_2O \rightleftharpoons NCO + N_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1.3 \times 10^{13}$	0.	44042
7.13	$NCO + M \rightarrow CO + N + M$	$6.3 \times 10^{16}$	–0.5	24081	–	–	–
7.14	$NCO + N \rightarrow CO + N_2$	$2 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–
7.15	$C + NO \rightleftharpoons CN + O$	$6.6 \times 10^{13}$	0.	0.	$1.3 \times 10^{14}$	0.	14818
7.16	$C_2N_2 + O \rightleftharpoons NCO + CN$	$4.6 \times 10^{12}$	0.	4476	$5.1 \times 10^{11}$	0.	1200

Примечание. Данные таблицы взяты из работ [26, 61].



Таблица 8

№	Реакция	$k_f$			$k_r$		
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$
8.0	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{NO}$	$1 \times 10^{11}$	0.5	6000	$3 \times 10^{12}$	0.5	1200
8.1	$\text{NO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{13}$	0.5	15500	35	0.	740
8.2	$\text{HNO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NO} + \text{M}$	$5 \times 10^{17}$	-1	25000	$8 \times 10^{15}$	0.	-1000
8.3	$\text{H}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HNO}_2$	$2.4 \times 10^{13}$	0.	14500	$5 \times 10^{11}$	0.5	1500
8.4	$\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$6 \times 10^{11}$	0.	2000	-	-	-
8.5	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1.5 \times 10^{12}$	0.	-28	$8.3 \times 10^{12}$	0.	21136
8.6	$\text{O} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}$	$3 \times 10^{12}$	0.	8000	-	-	-
8.7	$\text{O} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NO}$	$5 \times 10^{11}$	0.5	1000	$1.2 \times 10^{11}$	0.5	27468
8.8	$\text{OH} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$1.3 \times 10^{12}$	0.5	1000	$2.6 \times 10^{12}$	0.5	36338
8.9	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}$	$2 \times 10^{11}$	0.	1000	-	-	-
8.10	$\text{HO}_2 + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}$	$3.2 \times 10^{11}$	0.5	1000	$3.8 \times 10^{10}$	0.5	18468
8.11	$\text{H} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$	$1.3 \times 10^{13}$	0.	2000	$5.5 \times 10^{12}$	0.	29686
8.12	$\text{M} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	$5 \times 10^{16}$	0.	24949	$5.4 \times 10^{15}$	0.	-300
8.13	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_2$	$6 \times 10^{12}$	0.	8000	-	-	-
8.14	$\text{M} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1.6 \times 10^{15}$	0.	15400	$2.4 \times 10^{16}$	0.	-1016
8.15	$\text{OH} + \text{HNO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7.8 \times 10^{11}$	0.	-380	-	-	-
8.16	$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$6.3 \times 10^{11}$	0.	5000	$7.2 \times 10^{11}$	0.	20160
8.17	$\text{M} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H} + \text{NO}_3 + \text{M}$	$1.6 \times 10^{15}$	0.	15400	-	-	-
8.18	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.3 \times 10^{13}$	0.	600	-	-	-
8.19	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$2.5 \times 10^{12}$	0.	600	-	-	-
8.20	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH}$	$3.2 \times 10^{11}$	0.5	0.	-	-	-
8.21	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^{11}$	0.5	0.	-	-	-
8.22	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$1 \times 10^{11}$	0.5	0.	$5.6 \times 10^9$	0.5	22680
8.23	$\text{N}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$1 \times 10^{13}$	0.	2500	-	-	-
8.24	$\text{N}_2\text{H} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$1 \times 10^{13}$	0.	1500	$4.3 \times 10^{16}$	0.	23376
8.25	$\text{NH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{OH}$	$2 \times 10^{13}$	0.	4470	$8.7 \times 10^{11}$	0.	1361
8.26	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{OH}$	$1.3 \times 10^{16}$	-0.5	0.	$3 \times 10^{13}$	-0.5	7358
8.27	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$	$6.3 \times 10^{14}$	-0.5	0.	$3.7 \times 10^{15}$	-0.5	14162
8.28	$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{OH}$	$6.3 \times 10^{11}$	0.5	4000	$1.3 \times 10^{12}$	0.5	17842
8.29	$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$	$6.3 \times 10^{11}$	0.5	0.	$3.6 \times 10^{12}$	0.5	38012
8.30	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4 \times 10^{13}$	0.	0.	-	-	-
8.31	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	-	-	-
8.32	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$3.1 \times 10^{12}$	0.	30240

Таблица 8. Окончание

№	Реакция	$k_f$			$k_r$		
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$
8.33	$N_2H + OH \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	$3.2 \times 10^{13}$	0.	0.	$4.6 \times 10^{13}$	0.	64512
8.34	$NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O$	$5 \times 10^{11}$	0.5	1000	$1 \times 10^{14}$	0.5	23370
8.35	$HNO + H \rightleftharpoons NH + OH$	$2 \times 10^{13}$	0.5	12724	$1 \times 10^{12}$	0.5	1008
8.36	$N_2H_3 + HO_2 \rightarrow N_2H_2 + H_2O_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	—	—	—
8.37	$N_2H + HO_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$2 \times 10^{14}$	0.	46872
8.38	$NH_3 + HO_2 \rightleftharpoons NH_2 + H_2O_2$	$2.5 \times 10^{12}$	0.	12000	$5 \times 10^{11}$	0.	-101
8.39	$N_2H_2 + HO_2 \rightarrow N_2H_3 + O_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	—	—	—
8.40	$NH_2 + HO_2 \rightleftharpoons NH + H_2O_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$1.2 \times 10^{13}$	0.	-333
8.41	$NH + HO_2 \rightleftharpoons NHO + OH$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$2 \times 10^{13}$	0.	29968
8.42	$N + HO_2 \rightleftharpoons NH + O_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$4.3 \times 10^{13}$	0.	11491
8.43	$HNO + N \rightleftharpoons NO + NH$	$1 \times 10^{13}$	0.	1000	$1.2 \times 10^{12}$	0.	18497
8.44	$NO + NH \rightleftharpoons N_2O + H$	$1 \times 10^{12}$	0.	252	$2.7 \times 10^{14}$	0.	15019
8.45	$NO + NH_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	$6.3 \times 10^{19}$	-2.5	958	$1.9 \times 10^{21}$	-2.5	64109
8.46	$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H + OH$	$6.3 \times 10^{19}$	-2.5	950	—	—	—
8.47	$NO + NH_2 \rightleftharpoons N_2O + H_2$	$5.1 \times 10^{13}$	0.	12449	$4.2 \times 10^{15}$	0.	34524
8.48	$NH_2 + NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	$2 \times 10^{20}$	-3	0.	—	—	—
8.49	$NH + N_2O \rightarrow N_2 + HNO$	$2 \times 10^{12}$	0.	3000	—	—	—
8.50	$O_2 + NH_2 \rightleftharpoons HNO + OH$	$2 \times 10^{12}$	0.	7560	$1 \times 10^{12}$	0.	13356
8.51	$O_2 + NH_2 \rightleftharpoons NH + HO_2$	$1 \times 10^{14}$	0.	25200	$3.3 \times 10^{13}$	0.	2747

Примечание. Данные таблицы взяты из работ [26, 62].

Здесь  $K_{Ar}^0$  есть константа скорости реакции рекомбинации (на атомах аргона) в области низких давлений (размерность  $см^6 \cdot с^{-1} \cdot моль^{-2}$ ).  $K_\infty$  — константа скорости рекомбинации в области высоких давлений (размерность  $см^3 \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$ ).  $X_m$  являются мольными долями химических соединений смеси ( $m = N_2, O_2, NO, N_2O, NO_2$ ).  $N_A$  обозначает число частиц в одном моле вещества.  $R_m$  есть относительная эффективность компонента  $m$  по отношению к компоненту  $m = N_2$ :

$$R_{N_2} = 1.6; \quad R_{O_2} = 1.3; \quad R_{NO} = 2.8;$$

$$R_{N_2O} = 7; \quad R_{NO_2} = 10.$$

Значения коэффициентов  $d_{371f,r}$  (для реакций 3.7.1, табл. 3) и  $d_{311f}$  (для реакции 3.11, табл. 3) рассчитываются по формулам

$$d_{371f} = d_{371r} = \left( \sum_m R_m \times X_m \right) \times$$

$$\times \left[ (1 + 78.3 \times \exp(-2315/T)) \times X_{NO} / \sum_m R_m \times X_m \right]^{-1},$$

$$d_{311f} = \left[ 1 + 78.3 \times \exp(-2300/T) \times \frac{X_{NO}}{\sum_m R_m \times X_m} \right]^{-1}$$

$$(m = N_2, N_2O, O_2, NO),$$

$$R_{N_2} = 1.74; \quad R_{N_2O} = 6.9, \quad R_{O_2} = 1.3,$$

$$R_{NO} = 3, \quad R_{CO_2} = 4.$$

Для реакции 3.11 индекс  $m$ , кроме перечисленных компонент смеси для реакций 3.7.1, включает, дополнительно, обозначение компоненты  $CO_2$  ( $m = CO_2$ ).

Таблица 9

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
9.0	$CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$ (1200–2150)	$2.14 \times 10^6$	2.2	3266	$3.55 \times 10^4$	2.2	1976	[26]
		$6.6 \times 10^8$	1.6	4277	—	—	—	[28, 72]
9.1	$CH_2O + M \rightleftharpoons HCO + H + M$ (1200–2150)	$3.31 \times 10^{16}$	0.	40824	$1.41 \times 10^{11}$	1	-5947	[26, 61]
		$5.5 \times 10^{15}$	0.	37740	—	—	—	[28, 72]
9.2	$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + HCO$ (1200–2150)	$3.63 \times 10^{15}$	0.	23204	$1 \times 10^{14}$	0.	1512	[26, 61]
		$1 \times 10^{14}$	0.	16100	—	—	—	[27]
		$2 \times 10^{13}$	0.	19630	—	—	—	[28, 62]
9.3	$CH_2O + O \rightleftharpoons OH + HCO$ (1200–2150)	$5 \times 10^{13}$	0.	2318	$1.74 \times 10^{12}$	0.	8654	[26, 61]
		$4.2 \times 10^{11}$	0.6	1409	—	—	—	[28, 64]
9.4	$CH_2O + OH \rightleftharpoons H_2O + HCO$ (1200–2150)	$3.47 \times 10^9$	1.2	-242	$1.2 \times 10^9$	1.2	14802	[26, 61]
		$1 \times 10^{15}$	0.	3170	—	—	—	[27]
		$3.47 \times 10^9$	1.2	-201	—	—	—	[28, 64]
9.5	$HCO + M \rightleftharpoons H + CO + M$ (1200–2150)	$3.47 \times 10^{17}$	-1	8568	$5 \times 10^{11}$	1	781	[26, 61]
		$1.9 \times 10^{17}$	-1	8555	—	—	—	[28, 73]
9.6	$HCO + H_2 \rightleftharpoons CH_2O + H$ (1200–2150)	$2.63 \times 10^{13}$	0.	12686	$5 \times 10^{13}$	0.	2016	[26, 61]
		—	—	—	$3.2 \times 10^{11}$	0.	1010	[27]
		—	—	—	$2.3 \times 10^{10}$	1.05	1661	[28, 64]
9.7	$HCO + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CO$ (1200–2150)	$3 \times 10^{12}$	0.	0.	$8.9 \times 10^{12}$	0.	16274	[26, 61]
		$1 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[27]
		$3 \times 10^{12}$	0.	0.	—	—	—	[28, 64]
9.8	$HCO + H \rightleftharpoons H_2 + CO$ (1200–2150)	$1.2 \times 10^{14}$	0.	0.	$1.32 \times 10^{15}$	0.	45360	[26, 61]
		$9.1 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[28, 64]
9.9	$HCO + O \rightleftharpoons OH + CO$ (1200–2150)	$1 \times 10^{14}$	0.	0.	$2.9 \times 10^{14}$	0.	44302	[26, 61]
		$3.2 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[28, 64]
9.10	$HCO + OH \rightleftharpoons H_2O + CO$ (1200–2150)	$3.2 \times 10^{13}$	0.	0.	$8.9 \times 10^{14}$	0.	52970	[26, 61]
		$1 \times 10^{14}$	0.	0.	—	—	—	[28, 64]
9.11	$CH_3 + O \rightleftharpoons CH_2O + H$ (1200–2150)	$1.3 \times 10^{14}$	0.	1008	$1.7 \times 10^{15}$	0.	36102	[26, 61]
		$8.5 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[28, 74]
9.12	$CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$ (1200–2150)	$7.9 \times 10^{12}$	0.	0.	$1.2 \times 10^{14}$	0.	36147	[26, 61]
		$3.2 \times 10^{12}$	-0.53	5435	—	—	—	[28, 75]
9.12.1	$CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_2 + H_2O$ (1200–2150)	$1.5 \times 10^{13}$	0.	2516	—	—	—	[28, 76]
9.12.2	$CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_3O + H$ (1200–2150)	$5.8 \times 10^{12}$	-0.23	6995	—	—	—	[28, 75]
9.12.3	$CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_2OH + H$ (1200–2150)	$2.7 \times 10^{19}$	-1.8	4076	—	—	—	
9.13	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$	$2 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]

Таблица 9. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
9.14	(1200–2150)	$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[28, 64]
	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$1 \times 10^{12}$	0.	202	$7.6 \times 10^{13}$	0.	29529	[26, 61]
		$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1 \times 10^{14}$	0.	27700	[27]
9.15	(1200–2150)	—	—	—	$4 \times 10^{13}$	0.	28630	[28, 64]
	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{OH}$	$4.8 \times 10^2$	2.9	7489	$1.6 \times 10^5$	2.4	1063	[26, 61]
		—	—	—	$1 \times 10^{14}$	0.	4330	[27]
9.16	(1200–2150)	—	—	—	$1.6 \times 10^7$	1.83	1409	[28, 64]
	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{HCO}$	$5.5 \times 10^3$	2.81	2950	$7.3 \times 10^3$	2.8	11330	[26, 61]
	(1200–2150)	$5.5 \times 10^3$	1.81	2969	—	—	—	[28, 62]
9.17	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$	$1.2 \times 10^{14}$	0.	0.	$5.13 \times 10^{13}$	0.5	45597	[26, 61]
	(1200–2150)	$1.2 \times 10^{14}$	0.	0.	—	—	—	[28, 62]
9.18	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$1.99 \times 10^{18}$	–1.6	14710	—	—	—	[26, 62]
	(1200–2150)	$2.3 \times 10^{13}$	0.	15400	—	—	—	[28, 74]
9.19	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	$3.9 \times 10^{37}$	–6.7	16740	—	—	—	[26, 62]
	(1200–2150)	$5.4 \times 10^{13}$	0.	6793	—	—	—	[28, 67]
9.20	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$6.6 \times 10^{10}$	0.	1310	—	—	—	[26, 62]
9.21	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.0 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
9.22	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$6 \times 10^{12}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
9.23	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
9.24	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$2.4 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
9.25	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$3 \times 10^{10}$	0.	5040	—	—	—	[26, 61]
	(1200–2150)	$3.3 \times 10^{11}$	0.	4479	—	—	—	[28, 64]
9.25.1	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$1 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[27]
9.25.2	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1 \times 10^{13}$	0.	10100	—	—	—	[27]
9.26	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$2 \times 10^{11}$	0.	4032	$2.2 \times 10^{10}$	0.	3321	[26, 61]
		$1 \times 10^{14}$	0.	4280	—	—	—	[27]
	(1200–2150)	$2 \times 10^{12}$	0.	5888	—	—	—	[28, 62]
9.27	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
9.28	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	$3.7 \times 10^{10}$	0.	645	$1 \times 10^{13}$	0.	10312	[26, 61]
		—	—	—	$1 \times 10^{14}$	0.	9950	[27]
	(1200–2150)	—	—	—	$9 \times 10^{12}$	0.	12380	[28, 64]
9.29	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.5 \times 10^7$	1.3	388	$1.7 \times 10^9$	1.3	10876	[26, 61]
		$1 \times 10^{14}$	0.	3520	—	—	—	[27]
	(1200–2150)	$6 \times 10^6$	1.5	–252	—	—	—	[28, 64]
9.30	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	$1.5 \times 10^{14}$	0.	11920	$1.7 \times 10^{15}$	0.	43092	[26, 61]
	(1200–2150)	$1.5 \times 10^{14}$	0.	11880	—	—	—	[28, 62]
9.31	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$3 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]

Таблица 9. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
	(1200–2150)	$3 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 64]
9.32	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	$1.35 \times 10^{11}$	0.7	12953	$5.13 \times 10^{11}$	0.7	93542	[26, 61]
	(1200–2150)	$5 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28]
9.33	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{O}$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1.35 \times 10^{13}$	0.	36263	[26, 61]
9.34	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{OH}$	$1.9 \times 10^{11}$	0.7	12600	$5.9 \times 10^{10}$	0.7	12817	[26, 61]
	(1200–2150)	$3 \times 10^{14}$	0.	5988	–	–	–	[28, 67]
9.35	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$6.3 \times 10^{12}$	0.	9757	$1 \times 10^7$	1.7	5766	[26, 61]
9.36	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$	$3 \times 10^{18}$	0.	40320	$1.45 \times 10^{13}$	1	–5494	[26, 61]
	(1200–2150)	$6.4 \times 10^{16}$	0.	33060	–	–	–	[28, 67]
9.37	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	$2.1 \times 10^{14}$	0.	12298	$4.9 \times 10^{16}$	–0.7	3820	[26, 61]
	(1200–2150)	$4.3 \times 10^{15}$	0.	15100	–	–	–	[28, 77]
9.38	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1 \times 10^{12}$	0.	3326	$8.7 \times 10^{17}$	–1.7	14273	[26, 61]
	(1200–2150)	$1 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[28, 78]
9.39	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	$7.2 \times 10^{48}$	–10	16731	$9 \times 10^{58}$	–15	8567	[26, 62]
9.40	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$3.6 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[26, 62]
9.41	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$4.6 \times 10^{10}$	0.	–1300	–	–	–	[26, 71]
9.42	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$2.4 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[26, 71]
9.43	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.24 \times 10^{13}$	0.	504	$3 \times 10^{13}$	0.	16531	[26, 71]
9.44	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$1.12 \times 10^{14}$	0.	3956	$2.1 \times 10^{13}$	0.	6411	[26, 61]
	(1200–2150)	$1.2 \times 10^9$	1.5	2919	–	–	–	[28, 64]
9.45	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	$3 \times 10^{11}$	0.	0.	$4 \times 10^{13}$	0.	25600	[26, 62]
	(1200–2150)	–	–	–	$6 \times 10^{13}$	0.	26120	[28, 64]
9.46	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	$3.4 \times 10^6$	1.44	10150	$8.8 \times 10^9$	1	913	[26, 62]
9.46.1	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$							
9.47	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	$8.4 \times 10^{11}$	0.	1950	–	–	–	[26, 62]
	(1200–2150)							[28, 62]
9.48	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$	$8 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[26, 62]
	(1200–2150)	$7.8 \times 10^{13}$	0.	0.				[28, 62]
9.48.1	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$							[26, 28, 62]
	(1200–2150)	$1.6 \times 10^{13}$	0.	0.				
9.49	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2.4 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[7, 26]
9.50	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3 \times 10^{11}$	0.	0.	–	–	–	[26, 28, 62]
	(1200–2150)							
9.51	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2.4 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[26, 28, 62]
	(1200–2150)							

Таблица 9. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
9.52	$C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_2O + CH_2$ (1200–2150)	$2.5 \times 10^{13}$	0.	2520	$3 \times 10^{12}$	0.	7903	[26, 61]
		$1.8 \times 10^{13}$	0.	2013	—	—	—	[28, 79]
9.53	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$ (1200–2150)	$1.3 \times 10^8$	-1.55	215	—	—	—	[26, 62]
		$1.3 \times 10^8$	-1.55	304	—	—	—	[28, 79]
9.54	$C_2H_4 + OH \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2O$ (1200–2150)	$1.6 \times 10^4$	2.75	2100	$4 \times 10^2$	2.9	7480	[26, 62]
		$2 \times 10^{13}$	0.	2969	—	—	—	[28, 64]
9.55	$C_2H_4 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3CHO + OH$ (1200–2150)	$6 \times 10^9$	0.	4000	$9.6 \times 10^{13}$	0.	0.	[26, 28, 62]
9.56	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$ (1200–2150)	$1.2 \times 10^{11}$	0.	0.	—	—	—	[26, 28, 62]
9.57	$C_2H_3 + O \rightarrow CH_2CO + H$ (1200–2150)	$9.6 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 28, 62]
9.58	$C_2H_3 + OH \rightarrow H_2O + C_2H_2$ (1200–2150)	$3 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 28, 62]
9.59	$C_2H_2 + OH \rightleftharpoons CH_3 + CO$ (1200–2150)	$1.2 \times 10^{12}$	0.	252	$2.6 \times 10^{12}$	0.	29232	[26, 61]
		$5 \times 10^{-4}$	4	-1006	—	—	—	[28, 80]
9.60	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons CH_2 + CO$ (1200–2150)	$6.8 \times 10^{13}$	0.	2016	$1.3 \times 10^{13}$	0.	27554	[26, 61]
		$1.6 \times 10^{14}$	0.	4982	—	—	—	[28, 81]
9.61	$C_2H_2 + O \rightarrow C_2HO + H$ (1200–2150)	$9 \times 10^{12}$	0.	2285	—	—	—	[26, 62]
		$4 \times 10^{14}$	0.	5384	—	—	—	[28, 81]
9.62	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$ (1200–2150)	$1.45 \times 10^4$	2.7	6060	—	—	—	[26, 62]
9.63	$C_2H + OH \rightleftharpoons C_2H_2 + O$ (1200–2150)	$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 62]
		—	—	—	$4 \times 10^{15}$	-0.6	7548	[28, 82]
9.64	$CH_3CO + H_2 \rightleftharpoons CH_3CHO + H$ (1200–2150)	$4.1 \times 10^6$	1.82	8862	—	—	—	[26, 71]
		—	—	—	$4.1 \times 10^9$	1.16	1208	[28, 64]
9.65	$CH_3CO + OH \rightarrow CH_2CO + H_2O$ (1200–2150)	$1.2 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[26, 28, 62]
9.66	$CH_2CO + H \rightleftharpoons CH_3 + CO$ (1200–2150)	$1.1 \times 10^{13}$	0.	1714	$2.4 \times 10^{12}$	0.	20261	[26, 61]
		$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	—	—	—	[28, 83]
9.67	$CH_2CO + OH \rightleftharpoons CH_2O + HCO$	$2.8 \times 10^{13}$	0.	0.	$2.75 \times 10^{13}$	0.	9354	[26, 61]
9.68	$CH_2CO + H \rightleftharpoons C_2H_2 + OH$ (1200–2150)	$3.2 \times 10^{12}$	0.	10518	$3.2 \times 10^{11}$	0.	101	[26, 61]
		—	—	—	$2.2 \times 10^{-4}$	4.5	-503	[28, 80]
9.69	$C_2HO + H \rightleftharpoons CH_2 + CO$	$1 \times 10^{14}$	0.	0.	$6.6 \times 10^{13}$	0.	19787	[26, 71]

Таблица 9. Продолжение

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
9.70	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{M}$ (1200–2150)	$7.1 \times 10^{15}$	0.	41294	$3.8 \times 10^9$	1	0.	[26, 71]
		$7.2 \times 10^{15}$	0.	41110	–	–	–	[28, 62]
9.71	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (1200–2150)	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	$1.9 \times 10^{13}$	0.	18456	[26, 71]
		$3.4 \times 10^{12}$	0.	–302	–	–	–	[28, 64]
9.72	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$ (1200–2150)	$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[26, 28, 62]
9.73	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{M}$ (1200–2150)	$2.5 \times 10^{16}$	0.	35980	–	–	–	[28, 72]
6.74	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (1200–2150)	$7.2 \times 10^6$	2	453	–	–	–	[28, 80]
9.75	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$ (1200–2150)	$8.7 \times 10^9$	0.	490	$2.9 \times 10^{11}$	0.	7520	[26, 62]
		–	–	–	$1.3 \times 10^{13}$	0.	10320	[28, 64]
9.76	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$ (1200–2150)	$4 \times 10^{14}$	0.	9511	–	–	–	[28, 84]
9.77	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ (1200–2150)	$3.5 \times 10^{13}$	0.	1409	–	–	–	[28, 84]
9.78	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ (1200–2150)	$5.4 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[28, 64]
9.79	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$ (1200–2150)	$1.7 \times 10^{21}$	–3.3	1459	–	–	–	[28, 74]
9.80	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{CO}_2$ (1200–2150)	$3.3 \times 10^{22}$	–3.3	1459	–	–	–	[28, 85]
9.81	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (1200–2150)	$2.2 \times 10^{22}$	–3.3	1107	–	–	–	[28, 85]
9.82	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{CO}$ (1200–2150)	$6 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 64]
9.83	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ (1200–2150)	$1.8 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 62]
9.84	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$ (1200–2150)	$3.2 \times 10^4$	2.65	–444	$1.9 \times 10^7$	1.66	12756	[26, 61]
		$1.4 \times 10^6$	2	–403	–	–	–	[28, 67]
9.85	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ (1200–2150)	$3.6 \times 10^{11}$	0.7	2969	–	–	–	[28, 86]
9.86	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$ (1200–2150)	$1.7 \times 10^{12}$	0.	1154	$7.9 \times 10^5$	1.66	4208	[26, 61]
		$3.5 \times 10^{13}$	0.	2768	–	–	–	[28, 64]
9.87	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$ (1200–2150)	$3 \times 10^{13}$	0.	3528	$3.2 \times 10^7$	1.66	7641	[26, 61]
		$3.4 \times 10^{13}$	0.	1308	–	–	–	[28, 87]
9.88	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$5.2 \times 10^{12}$	0.	2691	$2 \times 10^{12}$	0.	18623	[26, 61]



Таблица 9. Окончание

№	Реакция	$k_f$			$k_r$			Ссылка
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$	
9.89	(1200–2150)	$2 \times 10^{14}$	0.	2667	–	–	–	[28, 77]
	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_3 + \text{M}$	$8.7 \times 10^{42}$	–8.62	11284	$1.4 \times 10^{38}$	–7.6	5490	[26, 28, 62]
9.90	(1200–2150) $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$1 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28, 88]
9.91	(1200–2150) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{HO} + \text{H}_2$	$7.6 \times 10^{13}$	0.	4032	$2.5 \times 10^{11}$	0.	4032	[26, 61]
9.92	(1200–2150) $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	$1.8 \times 10^{14}$	0.	4328	–	–	–	[28, 79]
9.93	(1200–2150) $\text{C}_2\text{HO} + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{CO} + \text{M}$	$5 \times 10^{12}$	0.	0.	–	–	–	[28, 79]
9.94	(1200–2150) $\text{C}_2\text{HO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{O}$	$6 \times 10^{15}$	0.	29590	–	–	–	[28, 81]
9.95	(1200–2150) $\text{C}_2\text{HO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \times \text{CO}$	$3.2 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–	[28]
9.96	(1200–2150) $\text{C}_2\text{HO} + \text{O} \rightarrow \text{H} + 2 \times \text{CO}$	$1 \times 10^{14}$	0.	0.	–	–	–	[28, 79]
9.97	(1200–2150) $\text{C}_2\text{HO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_2$	$1 \times 10^{14}$	0.	0.	$6.6 \times 10^{13}$	0.	19787	[28, 89]
9.98	(1200–2150) $\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{14}$	0.	0.	–	–	–	[26, 71]
	(1200–2150)	$2.7 \times 10^{11}$	0.7	12953	$8 \times 10^{11}$	0.7	22116	[28, 81]
	(1200–2150)	$1 \times 10^{13}$	0.7	0.	–	–	–	[26, 61]
	(1200–2150)	$1 \times 10^{13}$	0.7	0.	–	–	–	[28, 90]

Таблица 10

№	Реакция	$k_f$			$k_r$		
		$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$
10.0	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{OH}$	$5 \times 10^{13}$	0.	11088	$7.1 \times 10^{12}$	0.	1008
10.1	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$1.8 \times 10^8$	1.5	3734	$5 \times 10^8$	1.5	3931
10.2	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$2.2 \times 10^{13}$	0.	7706	$7.9 \times 10^{12}$	0.	22680
10.3	$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$4.4 \times 10^{12}$	0.	4576	$6.3 \times 10^{12}$	0.	3034
10.4	$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$5.6 \times 10^{13}$	0.	0.	$1 \times 10^{15}$	0.	10292
10.5	$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$4 \times 10^{13}$	0.	0.	$5 \times 10^{12}$	0.	14767
10.6	$\text{NO} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	$1.4 \times 10^{12}$	0.	–605	–	–	–
10.7	$\text{NO} + \text{CH} \rightarrow \text{HCN} + \text{O}$	$1.2 \times 10^{14}$	0.	0.	–	–	–
10.8	$\text{N} + \text{C}_2\text{HO} \rightarrow \text{HCN} + \text{CO}$	$5 \times 10^{13}$	0.	0.	–	–	–

Примечание. Данные таблицы взяты из работ [26].

Значения коэффициентов  $d_{3151f,r}$  и  $d_{3154f,r}$  для реакций диссоциации и рекомбинации (3.15.1 и 3.15.4, табл. 3) определяются выражениями

$$d_{315(1,4)f,r} = \left[ 1 + \frac{K_{\infty f,r}}{K_{N_2 f,r}^0 \times \left( N_{(N_2, O_2, CO, CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m} \right]^{-1} \times F^{Y_{f,r}^{(1,4)}},$$

$$F(T) = \exp\left(-\frac{T}{1300}\right) + \exp\left(-\frac{5200}{T}\right),$$

$$Y_{f,r}^{(1,4)} = \left\{ 1 + \lg^2 \left[ \frac{K_{N_2 f,r}^0 \times \left( N_{(N_2, O_2, CO, CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m}{K_{\infty f,r}} \right] \right\}^{-1}.$$

$$(m = N_2, O_2, CO, CO_2), \quad R_{N_2} = 1, \quad R_{O_2} = 1, \\ R_{CO} = 2, \quad R_{CO_2} = 2.9,$$

$$K_{N_2, f}^0 = 4.45 \times 10^{16} \times \left( \frac{T}{1000} \right)^{-2} \times \exp\left(-\frac{23234}{T}\right),$$

$$K_{\infty, f} = 2 \times 10^{14} \times \exp\left(-\frac{23234}{T}\right),$$

$$K_{N_2, r}^0 = 2.93 \times 10^{15} \times \left( \frac{T}{1000} \right)^{-2},$$

$$K_{\infty, r} = 1.32 \times 10^{13}.$$

Здесь  $K_{N_2, f}^0$  и  $K_{N_2, r}^0$  обозначают константы скоростей реакций диссоциации и рекомбинации в области низких давлений (размерности  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$ , соответственно).  $K_{\infty, f}$  и  $K_{\infty, r}$  являются константами скоростей в области высоких давлений (размерности  $\text{с}^{-1}$  и  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответственно). Индексы 1 и 4 соответствуют молекулярным компонентам  $N_2, O_2$  и  $CO, CO_2$ .

Значения коэффициентов  $d_{3161f,r}$  и  $d_{3162f,r}$  реакций диссоциации и рекомбинации (3.16.1 и 3.16.2, табл. 3) находятся из выражений

$$d_{316(1,2)f,r} = \left[ 1 + \frac{K_{\infty f,r}}{K_{N_2 f,r}^0 \times \left( N_{(N_2, O_2, CO, CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m} \right]^{-1} \times F^{Y_{f,r}^{(1,2)}},$$

$$F(T) = \exp\left(-\frac{T}{1300}\right) + \exp\left(-\frac{5200}{T}\right),$$

$$Y_{f,r}^{(1,2)} = \left\{ 1 + \lg^2 \left[ \frac{K_{N_2 f,r}^0 \times \left( N_{(N_2, O_2, CO, CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m}{K_{\infty f,r}} \right] \right\}^{-1}$$

$$(m = N_2, O_2, CO, CO_2), \quad R_{N_2} = 1; \quad R_{O_2} = 1; \\ R_{CO} = 2; \quad R_{CO_2} = 2.9,$$

$$K_{N_2, f}^0 = 9. \times 10^6 \times \left( \frac{T}{1000} \right)^{-2} \times \exp\left(-\frac{23234}{T}\right),$$

$$K_{\infty, f} = 4 \times 10^{14} \times \exp\left(-\frac{23234}{T}\right),$$

$$K_{N_2, r}^0 = 5.13 \times 10^{15} \times \left( \frac{T}{1000} \right)^{-2} \times \exp\left[-\frac{23050}{T}\right],$$

$$K_{\infty, r} = 2.3 \times 10^{13} \times \exp\left[-\frac{23050}{T}\right].$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют компонентам газовой среды  $N_2, O_2$  и  $CO, CO_2$ .

Значения коэффициентов  $d_{3171f,r}$  реакций диссоциации и рекомбинации (3.17.1, табл. 3) подсчитываются по формулам

$$d_{3171f,r} = \left[ 1 + \frac{K_{\infty,f,r}}{K_{N_2,f,r}^0 \times \left( N_{(N_2,O_2,N_2O_5,NO,CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m} \right]^{-1} \times F^{Y_{f,r}},$$

$$F(T) = \exp\left(-\frac{T}{250}\right) + \exp\left(-\frac{1050}{T}\right),$$

$$Y_{f,r} = \left\{ 1 + \lg^2 \left[ \frac{K_{N_2,f,r}^0 \times \left( N_{(N_2,O_2,N_2O_5,NO,CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m}{K_{\infty,f,r}} \right] / (0.75 - \lg F(T))^2 \right\}^{-1}.$$

$$(m = N_2, O_2, N_2O_5, NO, CO_2), \quad R_{N_2} = 1, \quad R_{O_2} = 1,$$

$$R_{N_2O_5} = 4.4, \quad R_{NO} = 1.3, \quad R_{CO_2} = 1.7,$$

$$K_{N_2,f}^0 = 1.32 \times 10^{21} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-6.1} \times \exp\left(-\frac{11080}{T}\right),$$

$$K_{\infty,f} = 9.7 \times 10^{14} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.9} \times \exp\left(-\frac{11080}{T}\right),$$

$$K_{N_2,r}^0 = 1.34 \times 10^{18} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-5},$$

$$K_{\infty,r} = 9.6 \times 10^{11} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{0.2}.$$

Значение коэффициента  $d_{323f}$  для реакции 3.23 (табл. 3) совпадает со значением  $d_{331f}$  (реакция диссоциации 3.3.1–3.3.5, табл. 3). Для этой реакции  $X_m$  являются мольными долями компонент смеси  $m = NO_2, N_2, O_2, CO_2$ .  $R_m$  есть относитель-

ная эффективность компонента  $m$  по отношению к компоненту  $m = NO_2$ :

$$R_{NO_2} = 10; \quad R_{N_2} = 1.6;$$

$$R_{O_2} = 1.3; \quad R_{CO_2} = 4.3.$$

Значения коэффициентов  $d_{3271f,r}$  для реакций диссоциации и рекомбинации (3.27.1, табл. 3) определяются выражениями

$$d_{3271f,r} =$$

$$= \left[ 1 + \frac{K_{\infty,f,r}}{K_{N_2,f,r}^0 \times \left( N_{(N_2,O_2,NO_2,CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m} \right]^{-1}$$

$$\times F^{Y_{f,r}},$$

$$F(T) = \exp\left(-\frac{T}{250}\right) + \exp\left(-\frac{1050}{T}\right),$$

$$Y_{f,r} = \left\{ 1 + \lg^2 \left[ \frac{K_{N_2,f,r}^0 \times \left( N_{(N_2,O_2,NO_2,CO_2)} / N_A \right) \times \sum_m R_m \times X_m}{K_{\infty,f,r}} \right] / (0.75 - \lg F(T))^2 \right\}^{-1}$$

$$(m = N_2, O_2, NO_2, CO_2), \quad R_{N_2} = 1, \quad R_{O_2} = 1,$$

$$R_{N_2O_4} = 2, \quad R_{NO_2} = 2, \quad R_{CO_2} = 2.$$

$$K_{N_2,f}^0 = 1.44 \times 10^{18} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-5} \times \exp\left(-\frac{6392}{T}\right),$$

$$K_{\infty,f} = 3 \times 10^{15} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.8} \times \exp\left(-\frac{6392}{T}\right).$$

Для определения констант скоростей для реакций 1.0.1–1.0.5 (табл. 1), 2.2.1–2.2.5 (табл. 2) и 3.22 (табл. 3) применяется принцип детального равновесия. Они рассчитываются с учетом константы равновесия  $K_{eq}$ . Табличные данные для констант равновесия взяты из справочника [19]. Зависимость константы равновесия от температуры интерполируется методом кубических сплайнов.

Для сравнительного анализа значений констант скоростей реакций обратных диссоциации (реакций рекомбинации из табл. 1–3) их определение выполнено также с использованием модели тройных столкновений [33]. Сечения столкновений частиц рассчитываются по моделям упругих столкновений: твердых сфер; твердых сфер с переменным диаметром; с потенциалом взаимодействия по Леннард–Джонсу; с потенциалом отталкивания по Борну–Майеру.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batanov G.M., Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Magunov A.N., Silakov V.P., Tarasova N.M.* / Plasma Physics and Plasma Electronics / Ed. by L.M. Kovrizhnykh. Nova-Science Publishers, Commack, 1985. P. 241.

2. *Batanov G.M., Gritsinin S.I., Kossyi I.A.* // J. Physics D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2687.
3. *Kossyi I.A.* // 44<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2006. Report AIAA – 1457.
4. *Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Давыдов А.М., Кончечков Е.М., Каторгин И.Н., Косый И.А., Сарксян К.А., Степахин В.Д., Темчин С.М., Харчев Н.К.* // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 10.
5. *Артемьев К.В., Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Давыдов А.М., Косый И.А., Нефедов В.И., Сарксян К.А., Харчев Н.К.* // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 5. С. 429.
6. *Артемьев К.В., Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Давыдов А.М., Колик Л.В., Кончечков В.М., Косый И.А., Петров А.Е., Сарксян К.А., Степахин Д.В., Харчев Н.К.* // Физика плазмы. 2018. Т. 44. С. 1011.
7. *Артемьев К.В., Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Борзосексов В.Д., Грицинин С.И., Давыдов А.М., Колик Л.В., Кончечков Е.М., Косый И.А., Лебедев Ю.А., Моряков И.В., Петров А.Е., Сарксян К.А., Степахин В.Д., Харчев Н.К., Шахатов В.А.* // Физика плазмы. 2020. Т. 46. С. 264.
8. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
9. *Животов В.К., Потанкин Б.В., Русанов В.Д.* В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический Том VIII-1 Химия низкотемпературной плазмы / Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 4.
10. *Зарин А.С., Кузовников А.А., Шибков В.М.* Свободно локализованный СВЧ-разряд в воздухе. М.: Нефть и газ, 1996.
11. *Lebedev Yu. A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2015. V. 24. 053001.
12. *Александров К.В., Грачев Л.П., Есаков И.И., Покрыс С.М., Ходатаев К.В.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 46.
13. *Вихарев А.Л., Иванов О.А.* В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический Том VIII-1 Химия низкотемпературной плазмы / Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 356.
14. *Лебедев Ю.А.* Там же. С. 435.
15. *Ким А.В., Фрайман Г.М.* // Физика плазмы. 1983. Т. 9. С. 613.
16. *Kossyi I.A., Kostinsky A. Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 207.
17. *Амиров Р.Х., Филимонова Е.А.* В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематический Том VIII-1 Химия низкотемпературной плазмы / Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 463.
18. *Амиров Р.Х., Филимонова Е.А.* Там же. С. 502.
19. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иориш В.С., Юрков Г.Н., Горбов С.И., Куратова Л.Ф., Ртищев*  
*ва Н.П., Пржевальский И.Н., Цицерман В.Ю., Леонидов В.Я., Ежов Ю.С., Томберг С.Э., Назаренко И.И., Рогацкий А.Л., Дорофеева О.В., Демидова М.С.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982.
20. *Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I.* Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Berlin: Springer, 2000.
21. *Gordiets B.F., Ferreira C.M., Guerra V.L., Loureiro J., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1995. V. 3. Issue 4. P. 750.
22. *Попов Н.А.* Дисс. ... д. физ.-мат. наук. М.: Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 2009.
23. *Александров Н.Л., Высыкайло Ф.И., Исламов Р.Ш., Кочетов И.В., Напартович А.П., Певгов В.Г.* // ТВТ. 1981. Т. 19. № 3. С. 485.
24. *Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Каральник В.Б., Кочетов И.В., Напартович А.П., Трушкин Н.И.* // Физика плазмы. 1994. Т. 20. С. 571.
25. *Кочетов И.В., Мишин Е.В., Телегин В.А.* // Доклады АН СССР. Физика. 1985. Т. XII. С. 1351.
26. *Даутов Н.Г., Старик А.М.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 207.
27. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
28. *Карасевич Ю.К.* Дисс. .... док. физ.-мат. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, 2007.
29. *Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Hori M., Matsunaga N.* // Proc. Combustion Institute. 1998. V. 27. P. 389 (UCRL-JC-129372).
30. Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А.М. Старика М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011.
31. *Агафонов В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А., Полянский О.Ю.* Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение. 1972.
32. *Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П., Мукосеев Ю.К., Шаталов О.П.* Химия плазмы. Сб. статей под ред. Б.М. Смирнова. Вып. 14. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 3.
33. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Ред. Г.Г. Черный, С.А. Лосев. М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.
34. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика / Ред. Г.Г. Черный Г.Г., С.А. Лосев. М.: Научно-издательский центр механики, 2002.
35. *Даутов Н.Г., Старик А.М.* // ТВТ. 1993. Т. 31. № 2. С. 292.

36. *Kewley D.J., Hornung H.G.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 531.
37. База данных по химической кинетике RRATE. Центр АВОГАДРО. Институт механики МГУ, 1992.
38. *Helmerl J.M., Coffee T.P.* // Combustion and Flame. 1979. V. 35. № 2. P. 117.
39. *Toby S., Ullrich E.* // Int. J. Chem. Kinet. 1980. V. 12. № 8. P. 535.
40. *Baulch D.L., Drysdale D.D., Duxbary J., Grant S.L.* Evaluated kinetic data for high temperature reactions. V. 3. Homogeneous gas phase reactions of O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> systems, the CO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system and of sulphur - containing species. London: Butterworths, 1976.
41. *Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T.* // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1259.
42. *Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.C.* Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Vol. 2. Homogeneous gas phase reactions of the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system. London: Butterworths. 1973.
43. *Wray K.L., Teare J.D.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2582.
44. *Koshi M., Bando S., Saito M., Asaba T.* // 17th Symposium (Int.) on Combustion, Leeds, 1978. Pittsburgh, 1979. P. 553.
45. *Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T.* // Phys. and Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 2. P. 327.
46. *Benson S.W., Golden D.M., Lawrence R.W., Shaw R., Woolfolk R.W.* // Int. J. Chem. Kinet. Sympos. 1975. № 1. P. 399.
47. *Заслонко И.С., Мукосеев Ю.К.* // Химическая физика. 1982. № 11. С. 1508.
48. *Troe J.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1969. V. 73. P. 906.
49. *Phillips L.F., Schiff H.J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3171.
50. *Cline M.A., Joko Ono* // Chem. Phys. 1982. V. 69. № 3. P. 381.
51. *Мак-Ивен М., Филлипс Л.* Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
52. *Мукосеев Ю.К., Заслонко И.С.* // Химическая физика. 1983. № 1. С. 66.
53. *Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 16. № 4. P. 1259.
54. *Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 2. P. 295.
55. *Troe J.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4758.
56. *Mukkavilli S., Lee C.K., Varghese K., Tavlarides L.L.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1988. V. 16. P. 652.
57. *Graham R.A., Johnston H.S.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 254.
58. *Piper L.G., Krech R.H., Taylor R.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 75. № 5. P. 2099.
59. *McEwan M.J., Phillips L.F.* Chemistry of the Atmosphere. New York: Halsted Press, 1975.
60. *Гвоздев А.А., Нестеренко В.Б., Ничипор Г.В., Трубников В.В.* // Весці АН БССР. Сер. ФЭН. 1979. № 2. С. 68.
61. *Заслонко И.С., Тереза А.М., Кулиш О.Н., Жуков Д.Ю.* // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 11. С. 1491.
62. *Tsang W., Hampson R.F.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
63. *Masten D.A., Hanson R.K., Bowman C.T.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7119.
64. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 6. P. 1125.
65. *Markus M.W., Woiki D., Roth P.* // 24-th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh, PA. 1992. P. 581.
66. *Rohrig M., Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T.* // Int. J. Chem. Kinet. 1997. V. 29. P. 781.
67. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 847.
68. *Fahr A., Laufer A., Klein R., Braun W.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 3218.
69. *Wang H., Frenklach M.* // Combustion and Flame. 1997. V. 110. P. 173.
70. *Зборовский А.Г., Петров Ю.П., Тереза А.М., Тюрин А.Н.* // Химическая физика. 1990. Т. 5. С. 1528.
71. *Wilk R.D.* // Combustion and Flame. 1989. V. 77. № 2. P. 145.
72. *Hidaka Y., Taniguchi T., Tanaka H., Kamesawa T., Inami K., Kawano H.* // Combustion and Flame. 1993. V. 92. P. 365.
73. *Timonen R.S., Ratajczak E., Gutman D., Wagner A.F.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5325.
74. *Klatt M., Rohrig M., Wagner H.Gg.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1163.
75. *Dean A.M., Westmoreland P.R.* // Int. J. Chem. Kinet. 1987. V. 19. P. 207.
76. *Glarborg F., Miller J.A., Kee R.J.* // Combustion and Flame. 1986. V. 65. P. 177.
77. *Hidaka Y., Oki T., Kawano H.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7134.
78. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 471.
79. *Hidaka Y., Nishimori T., Sato K., Henmi Y., Okuda R., Inami K.* // Combustion and Flame. 1999. V. 117. P. 755.
80. *Miller J.A., Melius C.F.* // Symp. (Int.) Combustion. Proc. 1989. V. 22. P. 1031.
81. *Frank P., Bhaskaran K.A., Just Th.* // 21th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988. P. 885.
82. *Miller J.A., Mitchell R.E., Smooke M.D., Kee R.J.* // Proc. 19-th Symp. (Int.) Combustion, Pittsburgh, USA, 1982. P. 181.

83. Frank P., Bhaskaran K.A., Just Th. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2226.
84. Frank P., Just Th. // Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves. 1984. V. 14. P. 706.
85. Dombrowsky Ch., Wagner H.Gg. // Ber. Bunsenges. Chem. 1992. V. 96. P. 1048.
86. Dean A.M. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4600.
87. Li S.C., Williams F.A. // Proc. 26-th Symp. (Int.) on Combustion, Pittsburgh, USA, 1996. P. 1017.
88. Bartels M., Edelbuttel-Einhaus J., Hoyermann K. // Proc. 23-th Symp. (Int.) on Combustion, Pittsburgh, USA, 1990. P. 131.
89. Calcotte H.F. // 8-th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1962. P. 184.
90. Peeters J., Vinckier C. // 15-th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1974. P. 969.
91. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.: Наука, 1967.
92. Аскарьян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Е., Грицинин С.И., Корчагина Е.Г., Косый И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М. // Физика плазмы. 1992. Т. 18. С. 1198.
93. Батанов Г.М., Косый И.А., Силаков В.П. // Физика плазмы. 2002. Т. 28. С. 229.
94. Askaryan G.A., Batanov G.M., Kossyi I.A., Kostinskii A.Yu. / 1992 ISPP-10 (Piero Caldirola), High Power Microwave Generation and Applications / Eds. E. Sindoni and C. Wharton. SIF, Bologna (Editrice Compositori, 1992). P. 207.
95. Askaryan G.A., Batanov G.M., Bykov D.F., Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Kostinskii A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. / ISPP-7 "Piero Caldirola". Controlled Active Global Experiments (CAGE) / Eds. E. Sindoni and A.Y. Wong. SIF, Bologna (Editrice Compositori, 1991). P. 239.
96. Shui V.M., Appleton J.P., Keck J.C. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. № 7. P. 2547.
97. Benson S.W., Fueno T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1597.