

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7

### МНОГООБРАЗИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ЦЕПНЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. А. А. Манташян\*

*Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной Академии наук  
Республики Армения, Ереван, Армения*

*\*E-mail: Adolph@chph.sci.am*

Поступила в редакцию 01.10.2020;  
после доработки 01.10.2020;  
принята в печать 20.10.2020

На основе прямых экспериментальных данных по свободным радикалам проанализированы и обобщены результаты исследований по установлению кинетических особенностей и механизма цепных вырожденно-разветвленных реакций. Рассмотрены результаты исследований природы явлений отрицательного температурного коэффициента скорости реакции, термокинетических осцилляций, холодных и прерывистых пламен.

**Ключевые слова:** цепные реакции, отрицательный температурный коэффициент, холодные пламена, осцилляции, прерывистые пламена, диоксид серы, сера.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21040105

#### ВВЕДЕНИЕ

Открытие цепных разветвленных реакций и создание общей теории цепных реакций Н.Н. Семёновым [1–3] обогатили теорию химического превращения и показали, что химические превращения могут протекать также по сложному механизму. Развитие процесса химического превращения при этом характеризуется многообразием конкурирующих элементарных актов, протекающих с участием атомов и свободных радикалов.

По цепному вырожденно-разветвленному механизму осуществляются множество промышленно-важных процессов. По такому механизму протекают, в частности, процессы окислительно-го превращения природного углеводородного сырья в такие соединения, как альдегиды, спирты, пероксиды, олефины и другие, которые являются исходным сырьем для различных промышленных процессов и используются также в различных технических целях. В силу этих обстоятельств механизм окисления — медленного горения углеводородов был и остается предметом многосторонних исследований на протяжении уже многих десятилетий [4, 5].

Особый интерес как с точки зрения теории химического превращения, так и осуществления этих процессов на практике представляют сопровождающие их явления — отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции, холодных пламен и осцилляций, о которых упоминает Н.Н. Семёнов в своей известной монографии [2]: “Мы думаем, что разобраться в механизме этих реакций не удастся, пока мы отчетливо не поймем явление отрицательного температурного коэффициента реакции окисления, присущего большинству углеводородов...”.

Необходимо было выяснить, например, что явление ОТК есть результат кинетических особенностей, проявляющихся в процессе развивающегося сложного цепного процесса с вырожденными разветвлениями цепей, или имеет место нарушение фундаментального положения теории химического превращения — закона Аррениуса. Для получения ответа на этот и другие принципиально важные вопросы, связанные с механизмом и особенностями этих сложных химических процессов, протекающих с участием атомов и свободных радикалов, весьма эффективным оказалось применение такого мощного метода исследований, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [6], который позволил не только обнаруживать атомы и свободные радикалы, но и изучать кинетическое поведение этих активных центров в сложных радикально-цепных процессах химического превращения. Для изучения цепных газофазных реакций окисления углеводородов был разработан и применен кинетический метод вымораживания радикалов [7, 8], позволивший обнаруживать многоатомные радикалы и изучать их кинетические закономерности в этих сложных процессах. Применение этой методики позволило получить данные об особенностях таких процессов на радикальном уровне.

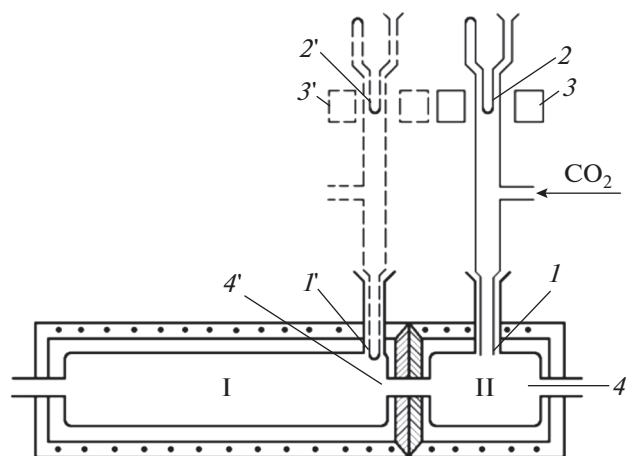


Рис. 1. Схема установки: I — предпламенная зона; II — зона стабилизированного холодного пламени; 1 и 1' — диафрагма со щелью; 2 и 2' — пальцеобразный отросток для вымораживания и накопления радикалов; 3 и 3' — резонатор спектрометра ЭПР; 4 и 4' — термопара.

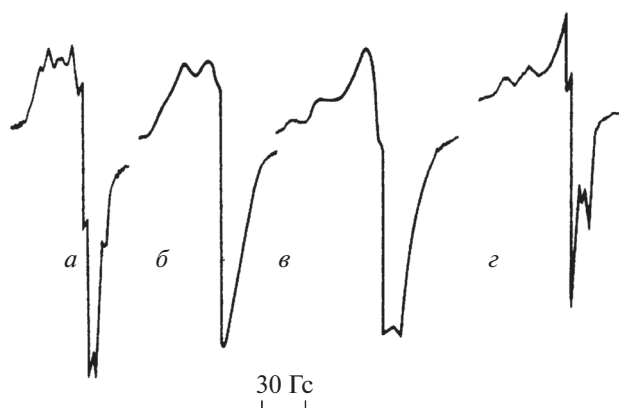


Рис. 2. Спектры различных пероксидных радикалов: а —  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , б —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ , в —  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$ , г —  $\text{NO}_2$ .

### О МЕТОДИКАХ, ПРИМЕНЕННЫХ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Кинетический метод вымораживания радикалов применялся для изучения процессов как в статических, так и в проточных условиях. Как в том, так и в другом случае в стенку цилиндрического кварцевого реактора была впаяна диафрагма с узкой щелью, через которую по кварцевой трубке в ходе процесса из реактора небольшая доля реагирующих газов при низких давлениях направлялась в узел вымораживания, помещенный в резонатор ЭПР. Отбор и поток отбираемых из реактора газов осуществлялся с помощью вакуумного насоса. Кинетика накопления радикалов в узле вымораживания (при температуре жидкого

азота) отражала кинетику накопления их в реакторе непосредственно в зоне реакций.

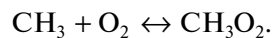
Для исследования явления “холодных пламен” был сконструирован специальный двухсекционный проточный реактор, состоящий из двух последовательно соединенных через узкую кварцевую трубку цилиндрических сосудов. Секции имели раздельный электрообогрев. Каждая секция была снабжена описанным выше устройством для отбора газов для вымораживания и регистрации свободных радикалов радиоспектрометром ЭПР (рис. 1).

Исследования кинетики процессов разреженных водород-кислородных пламен с добавками диоксида серы осуществлялись также в кварцевых цилиндрических проточных реакторах, снабженных электрообогревом. Для регистрации световых вспышек к реактору прикреплялся светочувствительный приемник. Световые вспышки преобразовывались специальным устройством и передавались для записи на компьютер.

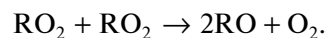
### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА РАДИКАЛЬНОМ УРОВНЕ

Применение разработанной методики вымораживания радикалов позволило впервые в вырожденно-разветвленных цепных реакциях окисления углеводородов обнаружить свободные радикалы и зарегистрировать спектры этих парамагнитных частиц методом ЭПР. Было установлено, что в реакциях как фотохимического, так и термического окисления углеводородов образуются и в наибольших концентрациях накапливаются пероксидные радикалы [8] (рис. 2, 3).

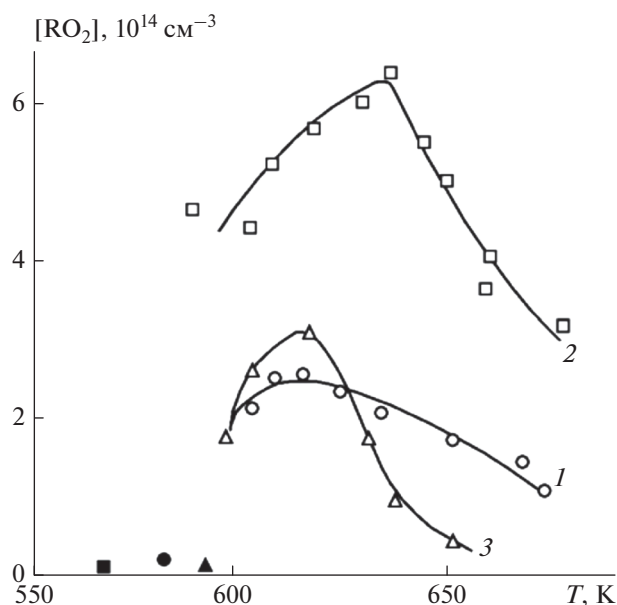
Впервые на основе прямых экспериментальных данных по радикалам в реакции термического окисления метана [9] была определена константа равновесия элементарной реакции



Согласно этим данным пероксидные радикалы, регистрируемые в реакциях окисления углеводородов, действительно, должны быть устойчивы в широком диапазоне температур вплоть до 500–600°C. Согласно полученным в работах [10, 11] данным, концентрации этих радикалов достигают неожиданно высоких значений:  $\sim 10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup> и более. Исходя из этих результатов, был сделан вывод, что основной реакцией пероксидных радикалов  $\text{RO}_2$  в этих условиях является их квадратичное взаимодействие с переходом в более активные радикалы  $\text{RO}$ :



Реакции радикалов  $\text{RO}$  ответственны за дальнейшее развитие цепей и образование продуктов реакции.



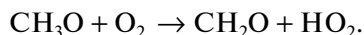
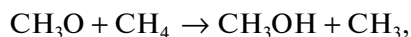
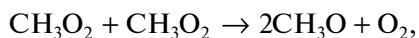
**Рис. 3.** Температурная зависимость концентрации радикалов в стабилизированных холодных пламенах: 1 — *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + O<sub>2</sub>; 2 — *н*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + O<sub>2</sub>; 3 — C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>. Символами □, ○, △ обозначены низкие концентрации радикалов в первой секции реактора, различающиеся более чем на два порядка.

Согласно данным работ [10, 11], экспериментально измеренная общая скорость реакции окисления как метана [10], так и пропана [11] оказывается пропорциональной концентрации радикалов во второй степени:

$$W = k[RO_2]^2.$$

Константа пропорциональности  $k$  по своему значению совпадает с экспериментально определенной в работах [12, 13] величиной константы скорости элементарной реакции квадратичного взаимодействия пероксидных радикалов между собой с образованием алкоксильных радикалов.

Из этих результатов следует [10], что при окислении метана продуктами реакции должны быть метанол и формальдегид, образующиеся в результате следующих элементарных актов:



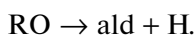
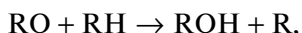
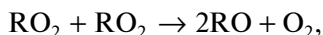
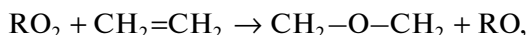
Эти продукты действительно образуются в цепной реакции окисления метана. Между тем в рассмотренном Н.Н. Семёновым механизме реакции окисления метана как модельной цепной реакции с вырожденными разветвлениями цепей в качестве промежуточного продукта реакции представлен лишь формальдегид [2], а метан в этой

модели отсутствует. Образование метанола в процессе окисления метана отмечено в работе [14] Ньюитом еще в 1934 году. Согласно Н.Н. Семёнову, радикалы  $CH_3$ , образующиеся в реакции окисления метана, быстро переходят в пероксидные радикалы  $CH_3O_2$ , которые затем изомеризуются и быстро распадаются с образованием формальдегида и радикала  $OH$ . В предположении, что изомеризация и распад радикалов  $CH_3O_2$  протекают быстро, образование формальдегида в модели Н.Н. Семёнова представлено идущим в одну стадию:  $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$ . Эта элементарная реакция как основной канал образования формальдегида фигурирует практически во всех работах по окислению углеводородов на протяжении многих лет. Протеканием реакций изомеризации и распада пероксидных радикалов Штерн в работе [5] объясняет образование продуктов реакций окисления как парафиновых, так и олефиновых углеводородов. Эти взгляды в целом были приняты также и другими исследователями [4].

Исследование процесса окисления этилена — олефинового углеводорода на радикальном уровне показало [15–17], что процесс в этом случае протекает с участием тех же пероксидных радикалов, что и окисление этана [18] — парафинового углеводорода. Следует отметить также, что и стабильные промежуточные продукты при окислении этих углеводородов практически одни и те же. В частности, одним из основных продуктов в том и другом случае является ацетальдегид. При окислении этилена образуется также эпоксид — оксид этилена. Исходя из отмеченных результатов, в работе [19] был сделан вывод, что окисление этилена (олефинового углеводорода) протекает с участием тех же алкильных и алкилпероксидных ( $C_2H_5O_2$ ) радикалов, что и окисление этана — парафинового углеводорода. Согласно этим представлениям алкильные радикалы  $C_2H_5$  образуются в результате присоединения атомов водорода к этилену. Атомы  $H$  образуются в реакциях развития цепей. Следует отметить, что они действительно должны легче присоединяться к этилену, образуя радикал  $C_2H_5$ , чем отрывать атом водорода, образуя радикал  $C_2H_3$ . В результате при окислении этилена должны образоваться алкилпероксидные радикалы  $C_2H_5O_2$  ( $RO_2$ ), которые в основной элементарной реакции ( $RO_2 + C_2H_4 \rightarrow$  эпоксид  $C_2H_4O + RO$ ) перейдут в активные радикалы  $RO$ , как и при окислении парафиновых углеводородов. Квадратичные реакции пероксидных радикалов при окислении этилена и олефиновых углеводородов, в общем говоря, также могут иметь место. Механизм окисления этилена проанализировали также численным методом [20], и было получено соответствие с механизмом, предложенным на основе экспериментальных данных [21].

Таким образом, первично образующиеся в вырожденно-разветвленных цепных реакциях окис-

ления углеводородов алкилпероксидные радикалы  $RO_2$  переходят в более активные алкоксильные радикалы  $RO$ , которые в последующих элементарных актах обеспечивают дальнейшее развитие цепей и образование основных стабильных промежуточных продуктов [17]. Обобщая результаты исследований по механизму окисления углеводородов на основе прямых данных по свободным радикалам, принципиальный механизм в общем виде можно представить так:

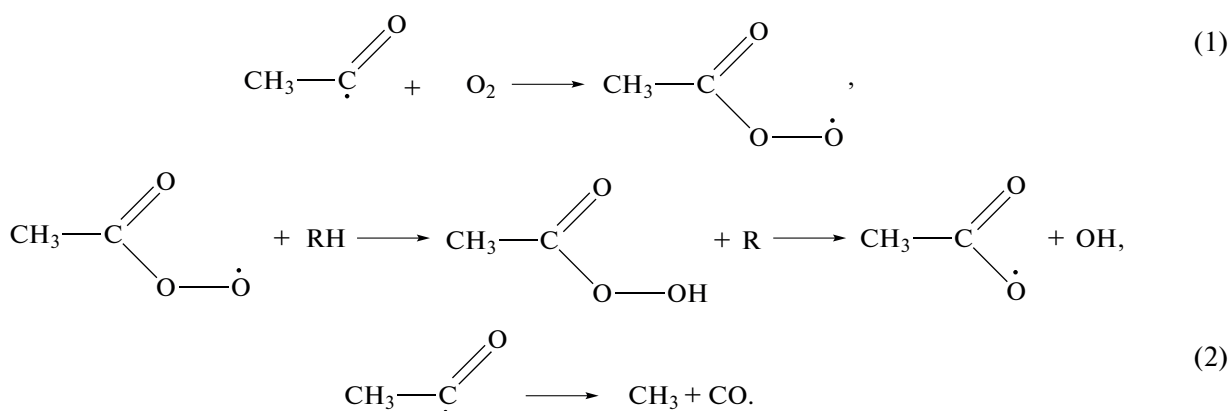


На основе определенных представлений о поведении свободных радикалов в сложных цепных вырожденно-разветвленных реакциях и возможностей по кинетическому методу вымораживания радикалов были начаты исследования по изучению природы явлений, наблюдаемых при осуществлении процессов окисления углеводородов. Явление ОТК изучалось на примере окисления пропана [22]. На рис. 4 представлены кинетические кривые накопления радикалов в узле вымораживания радикалов, помещенном в резонатор ЭПР, полученные при температурах  $T = 348-480^\circ\text{C}$  в области ОТК.

Максимальная скорость реакции окисления достигается при максимальной концентрации радикалов. Кривые накопления радикалов в узле вымораживания радикалов, имеющие S-образный вид, отражают динамику накопления пероксидных радикалов непосредственно в зоне реакции. Точка, соответствующая максимальной концентрации

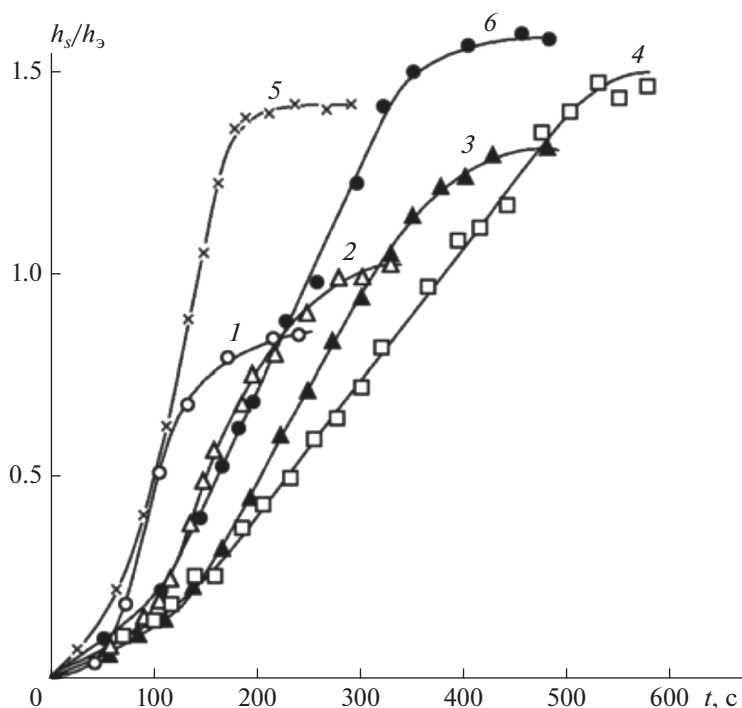
последних на этой кривой, соответствует точке перегиба. Концентрация радикалов в зоне реакции изменяется пропорционально этой величине и, судя по данным рис. 4, изменяется в изученной области температур. Она возрастает с изменением температуры — с повышением до  $480^\circ\text{C}$ , а с дальнейшим ее повышением — уменьшается. Такая температурная зависимость процесса фиксируется и по изменению давления ( $\Delta P$ ) реагирующей смеси по ходу процесса превращения (рис. 5). Однако иной температурной зависимостью характеризуются начальные участки кинетических кривых накопления радикалов (рис. 4). Построенная по этим данным температурная зависимость концентрации радикалов представлена на рис. 5 и характеризует развитие процесса в периоде индукции, т.е. в начале процесса, когда разветвления цепей не играют определяющую роль в развитии процесса. Здесь процесс развивается, следуя закону Аррениуса. Явление ОТК наблюдается в развившемся процессе и очевидным образом должно быть связано с подавлением процесса разветвления цепей в данной области температур. Максимальная скорость цепной реакции достигается при наиболее развитой стадии процесса разветвления цепей.

Согласно теории Н.Н. Семёнова, вырожденное разветвление цепей связано с превращением активного промежуточного продукта цепей. Таким промежуточным продуктом при окислении пропана может быть, например, ацетальдегид — соединение с двумя атомами углерода, который, реагируя с радикалами в процессе окисления пропана, должен образовать ацетильный радикал, который продолжает процесс разветвления цепей:

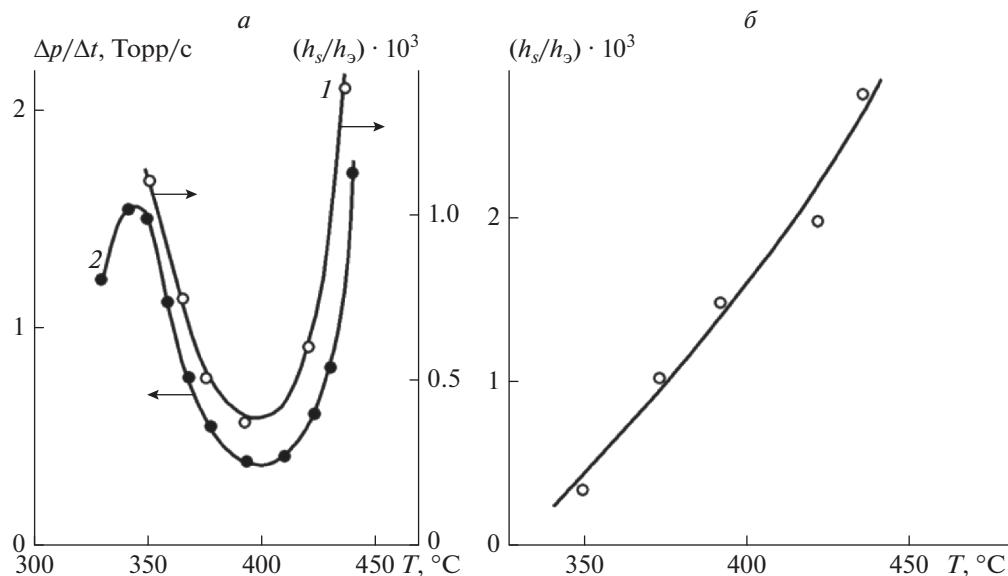


Однако если ацетильный радикал, реагируя с кислородом (реакция (1)) приводит к образованию ацетилпероксидного радикала и дальнейшему развитию процесса разветвления цепей, то его распад (реакция (2)) тормозит разветвление цепей. Радикал  $\text{CH}_3$  не может продолжить процесс

разветвления цепей. Он может привести лишь к образованию малоактивного метилпероксидного радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . С повышением температуры распад ацетильного радикала, ответственного за разветвление цепей, будет усиливаться, процесс разветвления цепей будет ослабевать, и реакция



**Рис. 4.** Кинетические кривые накопления радикалов в реакции окисления пропана при  $P = 250$  Торр и следующих температурах (в  $^{\circ}\text{C}$ ): 1 – 348, 2 – 364, 3 – 375, 4 – 392, 5 – 480, 6 – 436. Концентрация радикалов дана в относительных единицах.



**Рис. 5.** Область отрицательного температурного коэффициента. а – температурные зависимости максимальной концентрации радикалов (1) и максимальной скорости реакции по изменению давления (2); б – температурная зависимость концентрации радикалов, построенная по начальным участкам кривых накопления радикалов.

в целом будет затухать. Однако, начиная с некоторой температуры, может начаться другой процесс разветвления цепей, в котором определяющую роль могут играть другие радикалы, например радикал  $\text{HO}_2$ . Таким образом, конкуренция реакций (1) и (2) с повышением температуры может стать причиной явления ОТК.

Как показал численный кинетический анализ процесса окислительного превращения метана с учетом 80 возможных элементарных реакций [23], рассмотренная в [2] модель цепной вырожденно-разветвленной реакции метана упрощенная. Она не только не учитывает факт образования метанола – одного из основных продуктов

реакции, но и упрощенно представляет акт разветвления цепей. Как следует из кинетического анализа, выполненного в работе [23], он более сложный. В случае окисления пропана, как мы видим, разветвления цепей могут иметь место по более сложному пути и представлять из себя процесс, в котором основной активный центр, ведущий разветвление цепей, может вступать в две конкурирующие элементарные реакции. В результате такой конкуренции изменение температуры может подавить процесс разветвления цепей и привести, в частности, к явлению ОТК. В уравнении Н.Н. Семёнова

$$dn/dt = n_0 + fn - gn,$$

описывающем развитие динамики цепной разветвленной реакции, коэффициент  $f$  может иметь более сложную температурную зависимость, которая может включать также влияние температуры на конкуренцию двух элементарных реакций ведущего разветвления цепей радикала. Это обстоятельство приводит к явлению ОТК реакций и тормозит развитие процесса во взрывном режиме, приводя к возникновению другого явления — холодного пламени.

Явление ОТК наблюдается и в режиме холодного пламенного окисления углеводородов, в частности того же пропана. Холодные пламена углеводородов изучались в режиме стабилизированных пламен. Исследования холодных пламен пропана и бутанов проводились в специально разработанном двухсекционном реакторе (рис. 1) с отбором радикалов на вымораживание. Раздельный подогрев секций путем изменения температуры во второй секции, в которой стабилизировалось пламя при определенной постоянно поддерживаемой температуре, позволял иметь развитый на определенной стадии развития холодного пламенного процесса. Изменение температуры во второй секции при постоянной температуре в первой секции позволило получить картину развития и затухания процесса в режиме холодного пламени (рис. 6) [24–27]. Следует отметить, что небольшие изменения параметров, при которых осуществляется процесс ( $P$ ,  $T$ , время контакта  $\tau$ ), приводят к переходу последнего в режим осцилляций [26–28]. На рис. 7 представлены различные виды осцилляций и разграничены области протекания окислительного процесса в различных режимах.

Рассмотренные выше результаты по цепным реакциям, а также результаты многих других исследований по механизму цепных разветвленных реакций привели к выводу [29–31], что эти реакции могут служить активной средой, в которой можно осуществлять другие процессы, т.е. осуществлять сопряженные процессы. Такой подход позволил начать исследования по осуществлению процессов химического превращения неорганических соединений под воздействием газофазных ре-

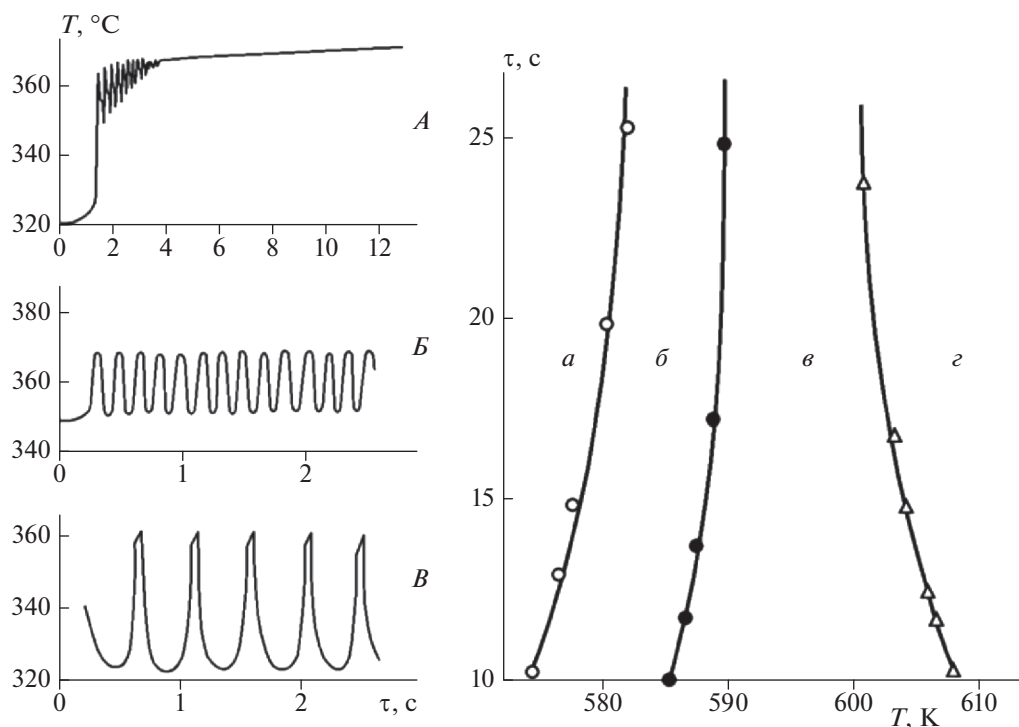
акций. В частности, цепные реакции окисления углеводородов и медленного окисления водорода (над вторым пределом самовоспламенения водород-кислородных смесей) позволили осуществлять окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  пероксидными радикалами [32–35]:  $\text{SO}_2 + \text{RO}_2(\text{HO}_2) \rightarrow \text{SO}_3 + \text{RO}(\text{OH})$ . Такой сопряженный процесс оказывает ускоряющее воздействие на развитие самого цепного процесса, так как переводит пероксидные радикалы в более активные радикалы  $\text{RO}$  и  $\text{OH}$ , продолжающие развитие цепей [1]. Добавки  $\text{SO}_2$  в реагирующие смеси и других углеводородов также оказывают ускоряющее воздействие на развитие окислительного процесса [36].

Следует подчеркнуть, что диоксид серы в значительных концентрациях присутствует в отходящих газах металлургических производств и тепловых станций. В результате этого возникла большая экологическая проблема — борьба с загрязнениями окружающей среды сернистым газом. В связи с этим ведутся исследования по утилизации и превращению  $\text{SO}_2$  в другие полезные и используемые соединения и продукты.

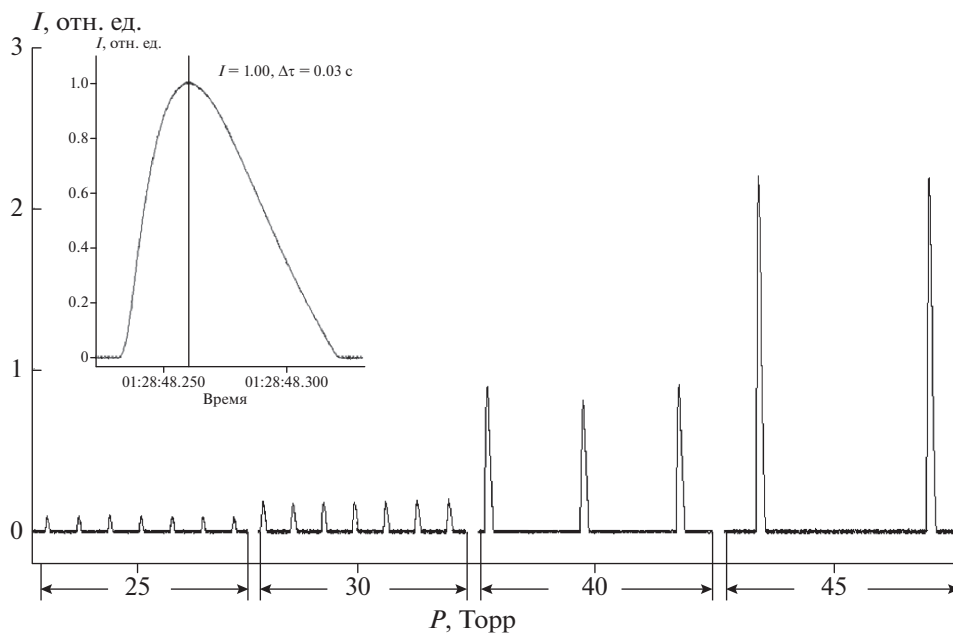
Возникает вопрос, какие превращения может претерпевать молекула  $\text{SO}_2$  под воздействием других цепных реакций, в которых в наибольших концентрациях образуются не пероксидные, а другие свободные радикалы и атомы. Такой является цепная реакция окисления водорода в области самовоспламенения. При осуществлении ее в режиме низкотемпературных разреженных пламен водород-кислородных смесей в наибольших концентрациях накапливаются атомы водорода [6, 37, 38]. Добавки  $\text{SO}_2$  в реагирующую смесь в таком режиме подвергаются химическому превращению с образованием элементарной серы [39–45] и приводят к возникновению нового явления, называемого “прерывистые пламена” (рис. 7 и 8). Параметрами, определяющими условия возникновения “прерывистых пламен”, являются: скорость прохождения реагирующей смеси через реактор (время контакта), скорость развития процесса самовоспламенения реагирующей водород-кислородной смеси, а также время заполнения реактора критическим количеством поступающей в реактор реагирующей смеси для возникновения самовоспламенения.

Возможные пути химического превращения  $\text{SO}_2$  в среде разреженного низкотемпературного пламени с позиции термодинамики и химической кинетики проанализированы в работах [39, 40]. Анализ показывает, что в условиях разреженного пламени водород-кислородной смеси атомы водорода присоединяются к  $\text{SO}_2$ , образуя частицы  $\text{HSO}_2$ , которые затем распадаются по бимолекулярной реакции реагентов:  $\text{HSO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{OH} + \text{M}$ . Затем частицы  $\text{SO}$  в квадратичной реакции  $\text{SO} + \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2$  образуют атомы серы. Атомы серы оказываются не менее активными, чем атомы водорода, и ускоряют общий сопряженный про-





**Рис. 6.** Различные виды осцилляций в процессе окисления пропана: *A* – затухающие; *B* – гармонические; *B* – релаксационные;  $T = 581\text{--}586^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 1$ ;  $P = 320$  Торр. Области существования различных видов осцилляционного и стабильного холоднотлеющего окисления пропана в координатах  $\tau - T$ : *a* – медленная реакция; *б* – стабильные осцилляции; *в* – затухающие осцилляции; *г* – стабилизированное холодное тлеение.



**Рис. 7.** Изменение частоты и интенсивности вспышек с повышением давления. На вставке приведен единственный сигнал в развернутом виде;  $T = 470^{\circ}\text{C}$ ; состав смеси:  $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 = 10 : 1 : 1$ .

цесс, разветвляя цепи по реакции  $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$  наряду с реакцией  $\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ . В результате общий цепной сопряженный процесс превращения реализуется с большей скоростью, чем в случае смеси без добавок  $\text{SO}_2$ . Это, вероятно, и является

главной причиной в конкуренции отмеченных выше параметров, определяющих динамику развития сопряженного процесса, приводя к явлению “рывистые пламена”. Совокупность рассмотренных результатов по превращению  $\text{SO}_2$  приводит к выво-

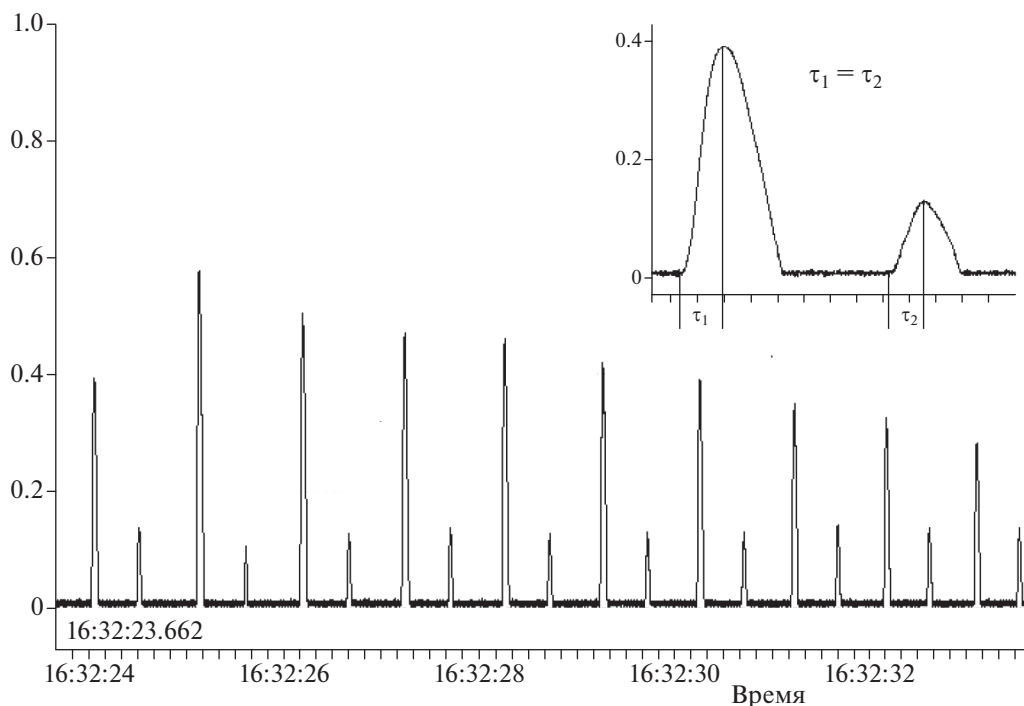
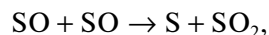
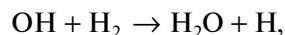
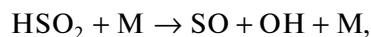
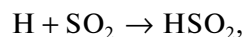


Рис. 8. Динамика развития вспышки во времени при  $T = 470^\circ\text{C}$ ; состав смеси:  $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 = 10 : 1 : 1$ ;  $P = 30$  Торр.

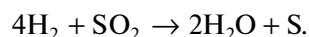
ду, что сопряженными могут быть реакции, которые протекают с участием одних и тех же активных частиц — атомов и радикалов. Выражаясь в терминологии классического определения, “сопряженные реакции” в формальной химической кинетике — это когда “ведомая реакция”  $\text{H}_2 + \text{SO}_2$  реализуется под воздействием первой “ведущей реакции”  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . “Ведомая реакция” самостоятельно, без участия “ведущей реакции” в данном случае не может генерировать начальные активные центры — атомы водорода. Их образование обеспечивается первой “ведущей цепной реакцией” окисления водорода. Этот принцип действовал во всех рассмотренных случаях.

Кинетический анализ сопряженного химического превращения диоксида серы позволил выявить основные элементарные реакции, которые обеспечивают химическое превращение  $\text{SO}_2$ , и на этой основе сделать вывод: превращение  $\text{SO}_2$  с участием  $\text{H}_2$  может протекать как самостоятельная цепная реакция — “цепная реакция окисления водорода диоксидом серы” [45]. При этом цепная реакция окисления водорода в сопряженном процессе является генератором атомов водорода, которые инициируют цепную реакцию окисления водорода кислородом, содержащимся в молекуле  $\text{SO}_2$ . Цепная реакция окисления водорода диоксидом серы может быть представлена следующей последовательностью элементарных реакций:



Стадия зарождения цепей по реакции (0) затруднена и может протекать гетерогенно на стенках реактора. Атомы серы не могут осуществлять разветвления, как они это делают в сопряженном процессе, из-за отсутствия свободного кислорода. Численный кинетический анализ рассмотренной модели показал следующее: если допустить, что реакция зарождения цепей (0) протекает гетерогенно с существенно заниженной энергией активации, то представленная модель описывает экспериментально установленные кинетические закономерности цепной реакции окисления водорода диоксидом серы.

Таким образом, исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что многие известные химические реакции превращения различных соединений, считающиеся молекулярными, в действительности протекают с участием атомов и свободных радикалов. Например, принято считать, что восстановление серы из ее диоксида водородом происходит в результате реакции





Между тем, как мы видели, сера из ее диоксида восстанавливается в результате цепной реакции, а данное уравнение является балансовой реакцией, т.е. брутто-реакцией. Сера в действительности восстанавливается в результате цепной реакции “окисления водорода диоксидом серы”.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом можно заключить, что неорганические соединения вступают в такие же реакции с атомами и свободными радикалами, что и органические. Изложенные в данной статье результаты исследований в области цепных реакций являются следствием представлений, внесенных Н.Н. Семёновым в теорию химического превращения. Его революционные идеи и открытия предопределили развитие теории и практики сложных процессов химического превращения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во. АН СССР, 1958.
3. Семёнов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2004.
4. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
5. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. Панфилов В. Н., Цветков Ю. Д., Воеводский В.В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 333.
7. Мантashian А.А., Налбандян А.Б. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 12. С. 3030.
8. Налбандян А.Б., Мантashian А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975.
9. Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedenev V.I., Teitelboim M.A. // Intern. J. Chem. Kin. 1982. V. 14. № 11. P. 1231.
10. Мантashian А.А., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 2. С. 341.
11. Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Мантashian А.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 304.
12. Heiklen J. // Intern. Oxidation Sympos. 1967. V. 15. P. 343.
13. Parkes D.A. // Proc. 15th Symp. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst. 1974. P. 150.
14. Newitt D.M., Thornes L.S. // J. Chem. Soc. 1937. P. 1656.
15. Арсентьев С.Д., Мантashian А.А. // Армян. хим. журн. 1978. Т. 31. № 9. С. 643.
16. Мантashian А.А. // Армян. хим. журн. 1979. Т. 32. № 6. С. 417.
17. Arsentiev S. D., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 13. Issue 2. P. 125.
18. Мантashian А.А., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М. // Армян. хим. журн. 1978. Т. 31. № 1. С. 49.
19. Мантashian А.А. // Армян. хим. журн. 1979. Т. 32. № 6. С. 417.
20. Мантashian А.А., Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 5. С. 43.
21. Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D. // Combust. and Flame. 1981. V. 43. P. 221.
22. Мантashian А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 6. С. 1392.
23. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Чарчян А.В. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. С. 3.
24. Гукасян П.С., Мантashian А.А., Саядян Р.А. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 5. С. 789.
25. Мантashian А.А., Гукасян П.С. // ДАН СССР. 1977. Т. 234. № 2. С. 379.
26. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Sayadyan R.H. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. № 3. P. 225.
27. Mantashyan A.A. // Proc. Combust. Inst. 1994. V. 25. P. 927.
28. Mantashyan A.A., Bernatosyan S.G., Simonyan T.R. // Oxid. Commun. 1983. V. 5. № 1–2. P. 207.
29. Мантashian А.А. // Хим. журн. Армении. 1996. Т. 49. № 4. С. 5.
30. Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Rep. 2001. V. 19. № 11. P. 2163.
31. Мантashian А.А. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 43.
32. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э. // Хим. журн. Армении. 2002. Т. 55. № 4. С. 130.
33. Мантashian А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М. // Хим. журн. Армении. 2003. Т. 56. № 3. С. 5.
34. Мантashian А.А., Ванг Х., Аветисян А.М., Макарян Э.М. // Хим. журн. Армении. 2006. Т. 59. № 4. С. 9.
35. Мантashian А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. журн. Армении. 2005. Т. 58. № 1–2. С. 18.
36. Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Мантashian А.А. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 11. С. 33.
37. Кондратьев В.Н. Спектроскопическое изучение химических газофазных реакций. М.—Л.: АН СССР, 1944.
38. Панфилов В.Н. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. С. 643.
39. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 6. С. 26.
40. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 6. С. 35.
41. Мантashian А.А. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 2. С. 3.
42. Мантashian А.А. // Хим. журн. Армении. 2014. Т. 67. № 2–3. С. 168.
43. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А. // Хим. журн. Армении. 2016. Т. 69. № 3. С. 226.
44. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Эвинян М.А., Акопян А.Г. // Хим. журн. Армении. 2020. Т. 73. № 1. С. 25.
45. Мантashian А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 5. С. 3.