



Title	КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКЦИЙ
Author(s)	ТЕМКИН, М. И.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(1), 355-365
Issue Date	1968
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24865
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(1)_P355-365.pdf



КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКЦИЙ

М. И. Темкин

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Москва, СССР.

(Received January 16, 1968)

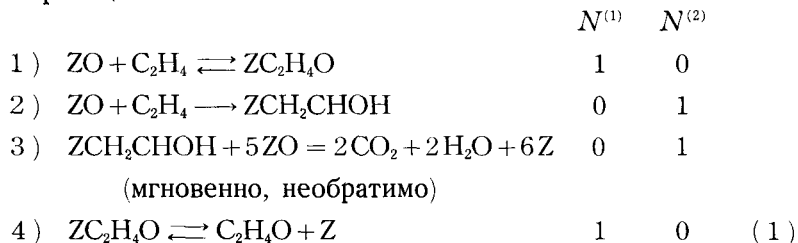
Обсуждено соотношение между базисными маршрутами и независимыми стехиометрическими уравнениями. Дано определение понятия „скорость по базисному маршруту“.

Общее уравнение стационарных реакций и соответствующее уравнение для одномаршрутных реакций представлены в форме, удобной для получения кинетических уравнений. Использование последовательностей стадий определенного вида приводит к исключению неизвестных концентраций промежуточных веществ. Метод проиллюстрирован простыми примерами.

Уравнения для скорости обратимой одномаршрутной реакции в прямом или в обратном направлении включают все медленные стадии реакции, в отличие от уравнения стационарных реакций, которое справедливо и для части медленных стадий.

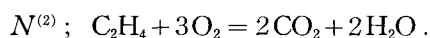
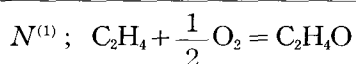
При стационарном протекании реакции (в открытой системе) концентрации веществ, называемых промежуточными, постоянны потому, что каждое из них образуется и потребляется с одинаковой скоростью. Концентрации участников реакции—исходных веществ и продуктов—постоянны потому, что, дополнительно к образованию и потреблению вещества в ходе реакции, оно вносится в элемент реакционного объема или выносится из него. Возможность различать промежуточные вещества и участники реакции сохраняется также при квазистационарном протекании реакции. Основанные на этой классификации веществ понятия, введенные Хориути,^{1,2)} поясним на конкретном примере.

Экспериментальное изучение кинетики окисления этилена на поверхности серебра с получением окиси этилена привело к следующей схеме механизма реакции:³⁾



М. И. Темкин

5) $O_2 + Z \longrightarrow ZO_2$	$\frac{1}{2}$	3
6) $ZO_2 + Z \longrightarrow 2ZO$	$\frac{1}{2}$	3
(мгновенно)		
7) $ZO + C_2H_4O \rightleftharpoons ZC_2H_4O_2$	0	0
8) $ZO + H_2O \rightleftharpoons Z(OH)_2$	0	0
9) $ZO + CO_2 \rightleftharpoons ZCO_3$	0	0



Через Z обозначено место на поверхности катализатора (принимаемое в данном случае двувалентным).

Элементарные реакции показаны стрелками, в стехиометрических уравнениях применен знак равенства. Реакция состоит из одной сложной стадии 3) и восьми простых стадий. Необратимые простые стадии, например 2), являются элементарными реакциями, обратимые простые стадии, например 1), состоят из двух элементарных реакций—прямой и обратной. Сложная стадия 3) является суммой нескольких простых стадий, детализация которых не требуется, так как превращение по уравнению 3) предполагается происходящим мгновенно.

Итоговые уравнения реакции $N^{(1)}$ и $N^{(2)}$ получены сложением уравнений стадий, предварительно умноженных на стехиометрические числа, т. е. числа одного из столбцов $N^{(1)}$ или $N^{(2)}$. Последние выбраны таким образом, чтобы в итоговых уравнениях содержались лишь участники реакции, но не промежуточные вещества. Каждый такой набор стехиометрических чисел определяет некоторый маршрут реакции. Совокупность наименьшего числа маршрутов, позволяющая представить любой другой маршрут, как линейную комбинацию маршрутов этой совокупности, является базисом маршрутов.

Число базисных маршрутов P определяется формулой Хориути²⁾

$$P = S - I, \quad (2)$$

где S —число стадий, I —число независимых промежуточных веществ. В нашем примере 8 промежуточных веществ: Z , ZO , ZC_2H_4O и т. д., но их поверхностные концентрации связаны уравнением баланса: сумма поверхностной концентрации свободных мест, мест занятых атомами O , мест занятых молекулами C_2H_4O и т. д., должна равняться общему числу

Кинетика стационарных реакций

мест на единичной поверхности. Поэтому лишь 7 промежуточных веществ независимы и $P=9-7=2$. Маршруты $N^{(1)}$ и $N^{(2)}$ линейно независимы, следовательно, они могут служить базисом маршрутов для данной реакции. В общем случае о независимости маршрутов можно судить по рангу матрицы стехиометрических чисел.

В примере (1) химические уравнения базисных маршрутов независимы. Однако это не обязательно. О числе независимых итоговых уравнений реакции, которое обозначим через Q (оно обсуждалось рядом авторов),⁴⁻⁶ можно лишь утверждать, что

$$Q \leq P. \quad (3)$$

Обозначим через M число участников реакции и через C —число независимых компонентов в том смысле, как это понятие применяется в правиле фаз Гиббса. Тогда

$$Q = M - C. \quad (4)$$

Если $Q < P$, всегда возможно образовать такой базис маршрутов, в котором для $P-Q$ маршрутов роль химического уравнения играет равенство

$$0 = 0, \quad (5)$$

а у остальных Q маршрутов химические уравнения взаимно независимы и имеют обычный вид. Такой базис маршрутов будем называть стехиометрическим. Маршруты с „химическим уравнением“ (5) назовем пустыми.

При формулировке условий химического равновесия имеют значение лишь независимые химические уравнения. В противоположность этому, для кинетики важно число базисных маршрутов P . В частности, реакции с $P=1$, которые будем называть одномаршрутными, имеют ряд отличительных особенностей, например, только к ним применима концепция определяющей скорости стадии.^{1,2)}

После приведенных замечаний можно перейти к скорости реакции. Для упрощения будем предполагать все стадии простыми. Назовем скоростью элементарной реакции число соответствующих элементарных актов химического превращения, происходящих за единицу времени в единичном объеме (если активированные комплексы образуются в объеме) или на единичной поверхности (если активированные комплексы образуются на поверхности). Эту величину будем обозначать через r_s или r_{-s} , в зависимости от того, отвечает ли она прямому или обратному направлению стадии номер s (выбираемому произвольно и характеризуемому

М. И. Темкин

записью химического уравнения стадии). Скорость стадии номер s равна $r_s - r_{-s}$. Разность числа прямых и обратных элементарных актов данной стадии назовем числом пробегов этой стадии. Обозначим через $\nu_s^{(p)}$ стехиометрическое число стадии номер s для базисного маршрута $N^{(p)}$. Пусть произошло $\nu_1^{(p)}$ пробегов первой стадии, $\nu_2^{(p)}$ пробегов второй стадии и т. д., наконец $\nu_s^{(p)}$ пробегов последней стадии, тогда будем считать, что произошел один пробег реакции по базисному маршруту $N^{(p)}$. Скоростью реакции по базисному маршруту $N^{(p)}$ назовем число пробегов по этому маршруту за единичное время в единичном объеме (в случае объемной реакции) или на единичной поверхности (в случае поверхностной реакции); эту величину обозначим через $r^{(p)}$. Для описания наблюдаемого химического превращения достаточно задать Q скоростей реакции по не пустым маршрутам стехиометрического базиса. Пробег по пустому маршруту не сопровождается изменением количеств участников реакции, поэтому скорости по пустым маршрутам не могут быть найдены из непосредственно измеряемых скоростей образования и расходования участников реакции. Они, однако, в общем случае, не равны нулю.

При выводе кинетических уравнений сложной (т. е. многостадийной) реакции опираются на выражения для скоростей элементарных реакций, задаваемые законом действующих масс, и условия стационарности промежуточных веществ

$$\sum_{s=1}^S x_{js} (r_s - r_{-s}) = 0. \quad (6)$$

Здесь x_{js} —стехиометрический коэффициент промежуточного вещества X_j в химическом уравнении стадии номер s , считаемый положительным, если вещество образуется, и отрицательным—если оно потребляется. Уравнения вида (6) пишут для каждого промежуточного вещества.

Другой путь решения задачи заключается в использовании условий стационарности стадий⁷⁾

$$\sum_{p=1}^P \nu_s^{(p)} r^{(p)} = r_s - r_{-s}. \quad (7)$$

В уравнениях вида (7) суммирование производится по всем базисным маршрутам.

Во многих случаях нахождение кинетических уравнений может быть существенно облегчено. Для этого исходим из тождества

$$\begin{aligned} & (r_{s_1} - r_{-s_1}) r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} (r_{s_2} - r_{-s_2}) r_{s_3} \cdots r_{s_m} + \\ & + r_{-s_1} r_{-s_2} (r_{s_3} - r_{-s_3}) \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots (r_{s_m} - r_{-s_m}) = \\ & = r_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} - r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots r_{-s_m}, \end{aligned} \quad (8)$$

Кинетика стационарных реакций

справедливость которого становится очевидной, если раскрыть скобки.

Выражая скорости стадий $(r_{s_1} - r_{-s_1})$, $(r_{s_2} - r_{-s_2})$ т. д. согласно условиям (7) и перегруппировывая члены, приходим к равенству

$$\begin{aligned} & (\nu_{s_1}^{(1)} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \nu_{s_2}^{(1)} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} r_{-s_2} \nu_{s_3}^{(1)} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots \nu_{s_m}^{(1)}) r^{(1)} + \\ & + (\nu_{s_1}^{(2)} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \nu_{s_2}^{(2)} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} r_{-s_2} \nu_{s_3}^{(2)} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots \nu_{s_m}^{(2)}) r^{(2)} + \\ & + \dots + (\nu_{s_1}^{(P)} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \nu_{s_2}^{(P)} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} r_{-s_2} \nu_{s_3}^{(P)} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots \nu_{s_m}^{(P)}) r^{(P)} = \\ & = r_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} - r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots r_{-s_m}. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение (9) содержит в произвольном порядке m стадий реакции, причем $m \leq S$. Если $m=1$, уравнение (9) переходит в уравнение (7), которое, следовательно, можно считать его частным случаем.

Ранее⁷⁾ была дана другая форма уравнения (9), получаемая делением обеих частей равенства на произведение $r_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m}$. Уравнение (9) было предложено называть уравнением стационарных реакций.

В случае одномолекулярной реакции обозначим скорость по единственному базисному маршруту через r , а стехиометрические числа стадий— через ν_s . Из уравнения (9) непосредственно следует уравнение стационарных одномолекулярных реакций

$$r = \frac{r_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} - r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots r_{-s_m}}{\nu_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \nu_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} r_{-s_2} \nu_{s_3} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \cdots \nu_{s_m}}. \quad (10)$$

Механизмы реакций могут включать стадии со стехиометрическими числами, равными нулю для всех маршрутов. Примером могут служить стадии 7), 8) и 9) схемы (1). Согласно уравнению (7) для такой стадии, которую обозначим индексом e , $r_e = r_{-e}$, т. е. стадия равновесна. Член в тождестве (8), содержащий множитель $(r_e - r_{-e})$, равен нулю, а все остальные члены содержат множитель r_e или равный ему множитель r_{-e} . Произведя сокращение на r_e , приходим вновь к тождеству вида (8), но не содержащему величин, относящихся к стадии e).

Подобный результат получаем в случае стадий обычно называемых „быстрыми“. Этот термин применяют к стадии номер f , если

$$r_f \gg |r_f - r_{-f}|. \quad (11)$$

При этом

$$r_f \cong r_{-f}, \quad (12)$$

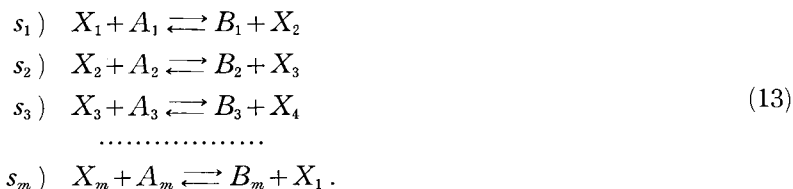
так что стадия практически равновесна. В силу соотношений (11) и (12)

М. И. Темкин

членом в тождестве (8), содержащем множитель $(r_f - r_{-f})$, можно пренебречь и произвести сокращение на r_f , после чего все величины, относящиеся к стадии f), выпадают.

Таким образом, нет надобности включать равновесные (как строго равновесные, так и практически равновесные) стадии в уравнения (9) и (10). Достаточно включить стадии, у которых r_s существенно отличается от r_{-s} ; такие стадии принято называть „медленными“.*)

В ряде случаев совокупность стадий реакции содержит в качестве своей части последовательность вида



В этой записи $A_1, A_2 \dots A_m$ и $B_1, B_2 \dots B_m$ могут обозначать не только одну, но и несколько молекул участников реакции, у некоторых стадий они могут и отсутствовать. Из промежуточных веществ $X_1, X_2 \dots X_m$ может отсутствовать только X_1 . Последовательности стадий вида (13) рассматривал Христиансен,⁴⁾ с тем отличием, что предполагал такую последовательность включающей все стадии реакции.

При подстановке в уравнение (9) выражений для скорости элементарных реакций последовательности (13), каждое произведение скоростей элементарных реакций в уравнении (9) будет содержать сомножитель $(X_2)(X_3) \dots (X_m)$, где (X_2) —активность вещества X_2 и т. д. Поэтому все неизвестные активности промежуточных веществ, кроме (X_1) , сократятся. Если промежуточное вещество X_1 отсутствует, полученное уравнение будет содержать только неизвестные скорости реакции $r^{(1)}, r^{(2)} \dots r^{(P)}$. Используя P различных последовательностей вида (13) без X_1 , получим систему линейных уравнений для определения неизвестных $r^{(1)}, r^{(2)} \dots r^{(P)}$. В случае одномаршрутной реакции получаем таким путем сразу выражение для r из уравнения (10).

Может оказаться, что при составлении последовательности (13) стадии придется придать направление, противоположное принятому за

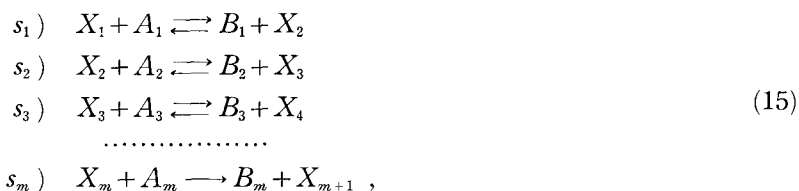
*) Эта широко распространенная терминология не вполне удачна, так как она требует, чтобы необратимую стадию, как бы ни была велика её константа скорости, называли медленной. Поскольку термин „быстрая стадия“ употребляют для обозначения равновесной стадии, быстро протекающие необратимые стадии называем „мгновенными“, например в схеме (1).

Кинетика стационарных реакций

положительное в первоначальной записи механизма реакции. В таком случае при подстановке в уравнение стационарных реакций знаки стехиометрических чисел стадии нужно заменить на обратные. Это правило запишем так :

$$v_{-s}^{(p)} = -v_s^{(p)}. \quad (14)$$

Последовательность вида



заканчивающаяся необратимой стадией, как и последовательность (13), приводит к исключению всех активностей промежуточных веществ, если X_1 отсутствует, или всех, кроме X_1 , если X_1 имеется.

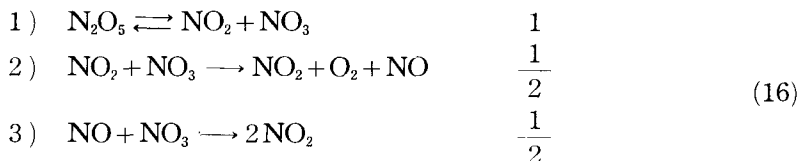
В случае каталитических реакций химические уравнения всех стадий содержат промежуточные вещества и в левой и в правой части. При этом концентрации промежуточных веществ связаны уравнением баланса, как в примере реакции (1).

Последовательно выбирая в качестве X_1 различные промежуточные вещества, получаем выражения для их концентраций. Подставляя последние в уравнение баланса, достигаем и для каталитической реакции исключения концентраций промежуточных веществ.⁸⁾

Нахождение последовательностей стадий вида (13) или (15) для подстановки в уравнение стационарных реакций облегчается графическим изображением механизма реакции.^{9)*)}

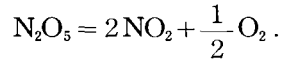
Проиллюстрируем описанный метод простыми примерами.⁸⁾

Согласно Оггу¹⁰⁾ термический распад газообразного азотного ангидрида происходит по механизму



*) В статье⁹⁾ при рассмотрении примера допущена ошибка в знаке, вследствие неучета правила, выражаемого уравнением (14). В ней, кроме того, содержится ошибочное предположение, что m в уравнении (9) должно равняться S , если все стадии реакции обратимы.

М. И. Темкин



Принимая $s_1=1$, $s_2=2$, имеем последовательность стадий вида (15). Учитывая, что $s_{-2}=0$, получаем из уравнения (10):

$$r = \frac{r_1 r_2}{r_2 + \frac{1}{2} r_{-1}}. \quad (17)$$

Подставляя в уравнение (17) выражения для скоростей элементарных реакций

$$r_1 = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5], \quad (18)$$

$$r_{-1} = k_{-1} [\text{NO}_2] [\text{NO}_3], \quad (19)$$

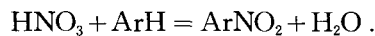
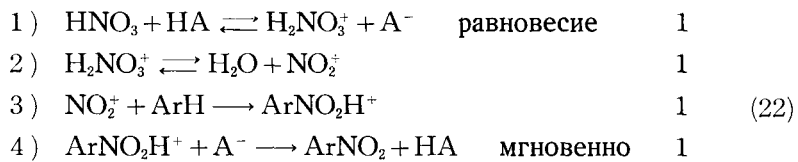
$$r_2 = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3], \quad (20)$$

находим, что

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_2 + \frac{1}{2} k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]. \quad (21)$$

Метод Христиансена⁴⁾ в данном случае не применим, потому что стехиометрические числа стадий 1) и 2) различны.

В качестве другого примера рассмотрим кинетику нитрования ароматических соединений. Механизм описывается схемой^{11,12)}



Здесь HA обозначает любую сильную кислоту, Ar—арильный радикал. Стадии 1), 2) и 3) образуют последовательность вида (15), но так как стадия 1) предполагается быстрой, нет надобности включать её в уравнение (10). Поэтому принимаем $s_1=2$, $s_2=3$. Согласно уравнению (10)

$$r = \frac{r_2 r_3}{r_3 + r_{-2}}. \quad (23)$$

Выражения для скоростей элементарных реакций, учитывающие неидеальность системы, имеют следующий вид:

Кинетика стационарных реакций

$$r_2 = \frac{k_2}{\gamma_2^\ddagger} (\text{H}_2\text{NO}_3^+), \quad (24)$$

$$r_{-2} = \frac{k_{-2}}{\gamma_2^\ddagger} (\text{H}_2\text{O}) (\text{NO}_2^+), \quad (25)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{\gamma_3^\ddagger} (\text{NO}_2^+) (\text{ArH}), \quad (26)$$

где γ_2^\ddagger и γ_3^\ddagger —коэффициенты активности активированных комплексов стадий 2) и 3), $(\text{H}_2\text{NO}_3^+)$ —активность H_2NO_3^+ и т. д. Поэтому

$$r = (\text{H}_2\text{NO}_3^+) \frac{k_2 k_3 (\text{ArH})}{\gamma_2^\ddagger k_3 (\text{ArH}) + \gamma_3^\ddagger k_{-2} (\text{H}_2\text{O})}. \quad (27)$$

Стадия 1) практически равновесна, следовательно,

$$(\text{H}_2\text{NO}_3^+) = \frac{k_1 (\text{HNO}_3) (\text{HA})}{k_{-1} (\text{A}^-)}. \quad (28)$$

Подстановка в (27) дает кинетическое уравнение

$$r = \frac{k_1 k_2 k_3 (\text{ArH}) (\text{HNO}_3) (\text{HA})}{k_{-1} (\text{A}^-) [\gamma_2^\ddagger k_3 (\text{ArH}) + \gamma_3^\ddagger k_{-2} (\text{H}_2\text{O})]}. \quad (29)$$

Не представляет труда получить и более общее выражение для скорости реакции, а именно—не содержащее предположения о том, что стадия 1) является быстрой.

Уравнения для предельных случаев, обсуждаемых Фростом и Пирсоном,¹²⁾ получаются из уравнения (29), если

$$\gamma_2^\ddagger k_3 (\text{ArH}) \ll \gamma_3^\ddagger k_{-2} (\text{H}_2\text{O}) \quad (30)$$

или

$$\gamma_2^\ddagger k_3 (\text{ArH}) \gg \gamma_3^\ddagger k_{-2} (\text{H}_2\text{O}). \quad (31)$$

Уравнение стационарных реакций было использовано для вывода кинетических уравнений более сложных одномаршрутных реакций^{13,14)} и реакции (1) с двумя базисными маршрутами.³⁾

Если в уравнение (10) включены все стадии обратимой одномаршрутной реакции, то правую часть уравнения можно представить как разность членов, отвечающих скорости реакции в прямом направлении r_+ и в обратном направлении r_- :

$$r = r_+ - r_-, \quad (32)$$

где

М. И. Темкин

$$r_+ = \frac{r_1 r_2 r_3 \cdots r_s}{\nu_1 r_2 r_3 \cdots r_s + r_{-1} \nu_2 r_3 \cdots r_s + r_{-1} r_{-2} \nu_3 \cdots r_s + \cdots + r_{-1} r_{-2} r_{-3} \cdots \nu_s} \quad (33)$$

и

$$r_- = \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3} \cdots r_{-s}}{\nu_1 r_2 r_3 \cdots r_s + r_{-1} \nu_2 r_3 \cdots r_s + r_{-1} r_{-2} \nu_3 \cdots r_s + \cdots + r_{-1} r_{-2} r_{-3} \cdots \nu_s} \quad (34)$$

При соблюдении определенных условий величины r_+ и r_- могут быть измерены порознь с помощью меченых атомов.

Из уравнений (33) и (34) следует, что

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3} \cdots r_{-s}}{r_1 r_2 r_3 \cdots r_s} \quad (35)$$

По соображениям, приведенным выше, можно ограничиться включением в уравнения (33) и (34), а также (35), только медленных стадий.

Если лишь одна стадия одномолекулярной реакции медленна, её называют стадией, определяющей скорость, или лимитирующей стадией. Обозначим номер такой стадии индексом l . При наличии лимитирующей стадии уравнения (33) и (34) переходят в

$$r_+ = \frac{r_l}{\nu_l} \quad (36)$$

и

$$r_- = \frac{r_{-l}}{\nu_l} \quad (37)$$

Боресков¹⁵⁾ и Хориути²⁾ обсуждали соотношение между r_+ и r_- лишь для этого случая. Уравнение (35), справедливое при любом числе медленных стадий, позволяет обобщить результаты этих авторов.⁷⁾

Для обратимых реакций с несколькими базисными маршрутами понятие о скорости реакции в прямом и в обратном направлении заменяется более широким понятием о необратимых слагаемых реакции,⁹⁾ число которых может быть и больше двух.

Литература

- 1) J. HORIUTI, *This Journal*, **5**, 1 (1957).
- 2) Дз. Хориути, *Сборн. Проблемы Физич. Химии*, вып. 2, Госхимиздат, М. 1959, стр. 39.
- 3) В. Е. Островский, Н. В. Кулькова, М. С. Харсон и М. И. Темкин, *Кинетика и Катализ*, **5**, 469 (1964).
- 4) J. A. CHRISTIANSEN, *Advances in Catalysis*, **5**, 311 (1953).
перев. сборн. Катализ, исследование гетерогенных процессов, М. 1956, стр. 133.

Кинетика стационарных реакций

- 5) I. PRIGOGINE and R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green, London, 1954.
И. Пригожин и Р. Дефей, Химическая термодинамика, перев. с англ., „Наука“, Новосибирск, 1966.
- 6) R. ARIS, *The Optimal Design of Chemical Reactors*, Academic Press, New York, 1961.
Р. Арис, Оптимальное проектирование химических реакторов, перев. с англ., Изд. Ин. Лит. М. 1963.
- 7) М. И. Темкин, Доклады АН СССР, **152**, 156 (1963).
- 8) М. И. Темкин, Сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 46.
- 9) М. И. Темкин, Доклады АН СССР, **165**, 615 (1965).
- 10) R. A. OGG, *J. Chem. Phys.*, **15**, 337 (1947); **18**, 572 (1950).
- 11) R. J. GILLESPIE, D. D. HUGHES, C. K. INGOLD *et al.*, *Nature*, **163**, 599 (1949).
- 12) A. A. FROST and R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed. New York, 1961.
- 13) И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик и Я. К. Сыркин, Доклады АН СССР, **153**, 140 (1963).
- 14) Ю. С. Снаговский, Г. Д. Любарский и Г. М. Островский, *Кинетика и Катализ*, **7**, 258 (1966).
- 15) Г. К. Боресков, *Журн. Физ. Химии*, **19**, 92 (1945).

