

## Кислород как ингибитор в процессе окисления по радикально-цепному механизму с конкурентными реакциями

М. М. Силаев

*МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ СИЛАЕВ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории радиационной химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, член Американской ассоциации содействия развитию науки (AAAS). Область научных интересов: радиационная химия спиртов и бинарных систем на их основе, конкурентная кинетика радикально-цепного присоединения.*

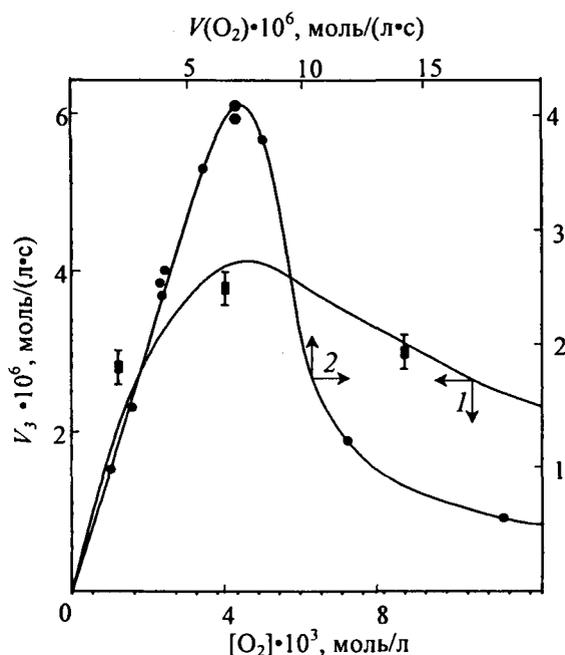
119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет.

Для кинетического описания гомогенного жидкофазного некаталитического окисления *o*-ксилола по радикально-цепному механизму применена кинетическая модель с конкурентными реакциями и показано, что в реакции алкилпероксильного радикала  $RO_2^{\cdot}$  с молекулой кислорода, конкурентной реакциям продолжения цепи, образуется циклоалкилгидротетраоксильный радикал  $[R_{(-H)}O_4H]^{\cdot}$ , ингибирующий цепной процесс образования основных продуктов окисления.

Методом квазистационарных концентраций выведены кинетические уравнения скоростей образования продуктов окисления (алкилгидропероксида, спиртов, карбонильных соединений и др.) с одним — тремя параметрами, подлежащими непосредственному определению.

Наиболее часто встречающиеся в литературе случаи окисления, когда кривая зависимости скорости окисления от концентрации кислорода стремится к асимптотическому пределу, достаточно удовлетворительно описываются кинетикой на основе общепринятой схемы реакций с участием двух типов радикалов: 1) ведущего цепь и присоединяющегося к кислороду радикала  $R^{\cdot}$  (адденда) и 2) радикала присоединения  $RO_2^{\cdot}$  (аддукта) [1, 2]. Но выявлены и случаи, когда зависимость скорости окисления от концентрации кислорода имеет максимум [3, 4] (см. рисунок), что не соответствует механизмам, рассмотренным в работах [1, 2]. Описать такого рода зависимости можно в рамках разработанной ранее кинетической модели радикально-цепного присоединения с конкурентными реакциями и ингибированием посредством ненасыщенного субстрата для цепных неразветвленных жидкофазных процессов присоединения свободных радикалов к двойным связям с образованием 1:1-аддуктов [5]. Для этого необходимо ввести в общепринятую схему некаталитического окисления [1, 2] дополнительную реакцию алкилпероксильного радикала  $RO_2^{\cdot}$  с молекулой кислорода, конкурентную реакциям этого радикала с окисляемым соединением, ведущим к продолжению цепи.

В предлагаемой кинетической модели окисления углеводородов  $RH$  возникающие в этом процессе свободные алкилпероксильные радикалы  $RO_2^{\cdot}$  способны вновь взаимодействовать с молекулой кислорода при



**Зависимость скорости образования продукта окисления (пероксида) от концентрации кислорода в жидком *o*-ксилоле (1) и от скорости подачи молекулярного кислорода в газоразрядную трубку с атомным водородом (2).**

Кривая 1: расчет по уравнению (6), продукт — *o*- $CH_3C_6H_4CH_2O_2H$ , 373 К, скорость иницирования  $V_1 = 4,73 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с), выход иницирования  $G_i = 2,6$  частиц/100 эВ, мощность дозы  $P = 2,18$  Гр/с, концентрация  $O_2$  рассчитана по данным о его растворимости в ксилоле при 373 К [3].

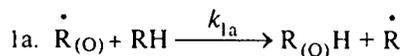
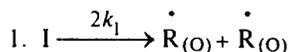
Кривая 2: продукт —  $H_2O_2$ , 77 К, давление 25–77 Па [4].

достаточно больших его концентрациях (см. схему, реакция 4).

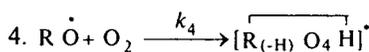
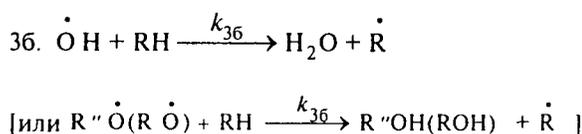
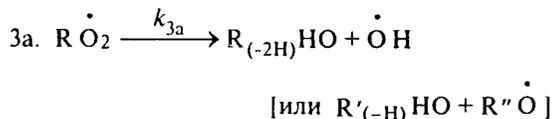
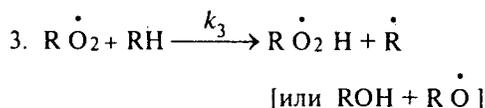
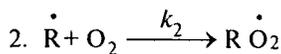
В реакции 1 распада инициатора I образуется какой-либо активный свободный радикал  $R^{\cdot}_{(O)}$ , который по реакции 1а, превращаясь в конечный продукт  $R_{(O)}H$ , генерирует углеводородный радикал  $\cdot R$ , участ-

Схема реакций окисления\*

I. Зарождение цепи:



II. Развитие цепи:



III. Обрыв цепи:

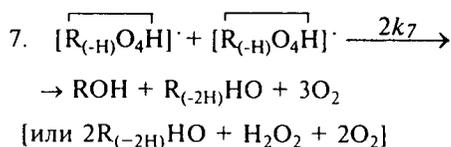
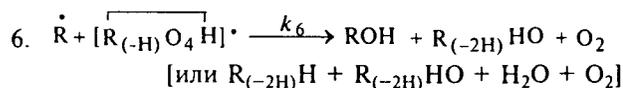
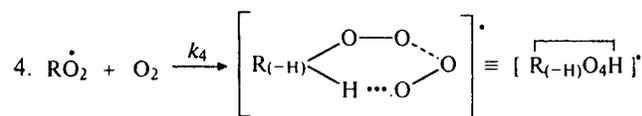


Схема реакций радикально-цепного неразветвленного процесса окисления включает на стадии развития цепи две пары параллельных (или конкурентных) реакций 3, 4 и 3а, 4 и две последовательно-параллельные реакции 2, 4.

вующий в продолжении цепи. В реакции 2 в результате присоединения свободного радикала  $\cdot R$  к молекуле кислорода возникает алкилпероксильный радикал-аддукт  $RO_2^\cdot$ , из которого в реакции 3 продолжения цепи образуется по цепному механизму алкилгидропероксид  $RO_2H$  (с регенерацией ведущего цепь радикала  $\cdot R$ ) или спирт  $ROH$  (с последующей регенерацией радикала  $\cdot R$  в реакции 3б). В реакции 3а происходит изомеризация и распад алкилпероксильного радикал-аддукта  $RO_2^\cdot$  с разрывом связей  $O-O$  и  $C-H$  или  $C-C$  (когда наблюдается цепное образование карбо-

нильного соединения и спирта с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном углеводороде) [2] и образуется карбонильное соединение  $R_{(-2H)}HO$  или  $R'_{(-H)}HO$ . В реакции 3б образуется вода или спирт  $R''OH$  (здесь  $R'$  и  $R''$  — радикалы с меньшим, чем в  $R$ , числом атомов углерода). Как следует из данной схемы процесса, протекающего в квазистационарном режиме, реакцию 3а в сочетании с равной ей по скорости реакцией 3б с участием осколочных оксильных радикалов  $\cdot OH$  и  $R''O^\cdot$  можно представить как одну общую реакцию продолжения цепи, протекающую в «клетке» растворителя.

В реакции 4, конкурентной реакциям 3 и 3а, б продолжения цепи, в качестве малоактивного радикала, ингибирующего цепной процесс по реакции гибели б с ведущим цепь радикалом  $\cdot R$ , предполагается образование наибольшего по массе свободного алкилгидротetraоксильного радикала\* [3] с внутренней водородной связью циклического строения из 6 членов\*\* или 7 (в случае ароматических или некоторых разветвленных ациклических углеводородов):



Реакции 6 и 7 диспропорционирования радикалов  $\cdot R$  и  $[R_{(-H)}O_4H]^\cdot$  протекают с изомеризацией и распадом радикала  $[R_{(-H)}O_4H]^\cdot$ , вероятно сопровождаемым хемилюминесценцией, наблюдаемой при окислении углеводородов [11]. При этом происходит регенерация молекулярного кислорода (в том числе синглетного [11]), образуется карбонильное соединение  $R_{(-2H)}HO$  (возможно в триплетно-возбужденном состоянии [11]) и в зависимости от направления распада — спирт  $ROH$ , олефин  $R_{(-2H)}H$  (при окислении насыщенного углеводорода), пероксид водорода и вода. Логично допустить, что изомеризация и распад радикала  $[R_{(-H)}O_4H]^\cdot$  в реакциях 6 и 7 так же, как и в случае с алкилпероксильным радикалом  $RO_2^\cdot$  в реакции 3а, может идти с разрывом связи  $C-C$  и образованием карбонильных соединений, спиртов, эфиров и органических пероксидов, в том числе и с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. На более глубоких стадиях окисления и при достаточно высоких температурах возникающие альдегиды могут доокисляться до соответствующих карбоновых кислот, а также взаимодействовать с молекулярным кислородом с разрывом связи  $C-N$  в молекуле аль-

\* Термохимия некоторых полиоксильных радикалов [по этим данным энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ(CH_3O_4\cdot) = 121,3 \pm 9$  кДж/моль] и полиоксидов ( $\Delta H_f^\circ(CH_3O_4H) = -21,0 \pm 9$  кДж/моль) приведена в работе [8], для метилгидротetraоксида как модельного соединения рассчитан ряд физико-химических и геометрических параметров молекулы [9—11], ИК-спектры диметилtetraоксида с мечеными изотопами группами в  $(Ar+O_2)$ -матрицах даны в работе [12]. Для достоверного определения количества атомов кислорода в кислородсодержащей частице необходимо сочетать ИК- или ЭПР-спектроскопию с методом меченых атомов [12].

\*\* Цикл  $[R_{(-H)}O_4H]^\cdot$  из тех же шести атомов (С, 4O и H) с предполагаемой водородной связью  $H \cdots O$  образуется и в реакции рекомбинации первичных и вторичных алкилпероксильных радикалов  $RO_2^\cdot$  по механизму Рассела [2].

\* Кинетическая модель окисления, описываемая данной схемой реакций, отличается от кинетической модели цепного процесса присоединения  $\alpha$ -гидроксиалкильных радикалов к формальдегиду в спиртово-формальдегидных системах [6, 7] только отсутствием образования 1:1-аддукта в реакции 4.

дегида и образованием двух свободных радикалов  $[\text{HO}_2 \cdot$  и  $\cdot\text{R}_{(-2\text{H})}\text{O}$  или  $\cdot\text{R}'_{(-\text{H})}\text{O}]$ , что, как и возможный распад алкилгидропероксида  $\text{RO}_2\text{H}$  с разрывом связи  $\text{O}-\text{O}$ , ведет к вырожденному разветвлению цепей [2].

Уравнения скоростей  $V$  (моль/л·с) элементарных реакций образования конечных молекулярных продуктов на стадиях развития и обрыва цепи, выведенные\* из схемы процесса, имеют вид:

$$V_3(\text{RO}_2\text{H}, 2\text{ROH}) = V_1 k_2 \alpha l x / f = V_1 \alpha l x / f_m \quad (1)$$

$$V_{3a}[\text{R}_{(-2\text{H})}\text{HO}, \text{R}'_{(-\text{H})}\text{HO}] = V_{36}(\text{R}'\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) = V_1 k_2 \beta x / f = V_1 \beta x / f_m \quad (2)$$

$$V_5 = V_1^2 2k_5 (\alpha + \beta + x)^2 / f^2 = V_1 (\alpha + \beta + x)^2 x_m^4 / (\alpha l_m + \beta)^2 f_m^2 \quad (3)$$

$$2V_6 = 2V_1 k_2 x^2 (\alpha + \beta + x) \sqrt{2k_5 V_1} / f^2 = 2V_1 (\alpha + \beta + x) x^2 x_m^2 / (\alpha l_m + \beta) f_m^2 \quad (4)$$

$$V_7 = V_1 k_2^2 x^4 / f^2 = V_1 x^4 / f_m^2 \quad (5)$$

где  $V_1$ -скорость инициирования;  $l = [\text{RH}]$  и  $x = [\text{O}_2]$  — начальные молярные концентрации исходных компонентов бинарной системы ( $l \gg x$ );  $\alpha = k_3/k_4$  и  $\beta = k_{3a}/k_4$  (моль/л) — отношения констант скоростей параллельных конкурентных реакций;  $k_2 = (\alpha l_m + \beta) \times \sqrt{2k_5 V_1} / x_m^2$  — константа скорости реакции присоединения свободного углеводородного радикала  $\text{R}'$  к молекуле кислорода, определенная решением квадратного уравнения, полученного из условия экстремума функции скорости  $\partial V_{3,3a} / \partial x = 0$ ;  $l_m$  и  $x_m$  — значения  $l$  и  $x$  в максимуме кривой зависимости;  $f = k_2 x^2 + (\alpha + \beta + x) \sqrt{2k_5 V_1}$  и  $f_m = x^2 + (\alpha + \beta + x) x_m^2 / (\alpha l_m + \beta)$ .

Вторые варианты уравнений (1–5) с величинами  $f_m$  в знаменателе получены путем замены в первых вариантах этих уравнений константы скорости  $k_2$  ее аналитическим выражением (для сокращения числа неизвестных параметров, подлежащих непосредственному определению).

Общая скорость процесса окисления является сложной функцией скоростей реакций образования и гибели радикалов  $\cdot\text{R}$  и  $[\text{R}_{(-\text{H})}\text{O}_4\text{H}]$ :  $V[\text{RO}_2\text{H}, 2\text{ROH}, \text{R}'\text{OH}, \text{R}_{(-2\text{H})}\text{HO}, \text{R}'_{(-\text{H})}\text{OH}, \text{H}_2\text{O}] = V_{1a} + V_3 + V_{36} - V_4 - V_5 + V_7$ . В отличие от кинетических кривых реакций 4 ( $V_4 \leq V_1$ ), 5 и 7 [см. уравнения (3), (5)] кривые реакций 3, 3a и 6 [см. уравнения (1), (2), (4)] проходят через максимум. Отношение скоростей параллельных конкурентных реакций  $V_3/V_4 = \alpha l/x$  и  $V_{3a}/V_4 = \beta/x$ , длина цепи  $\nu = (V_3 + V_{3a})/V_1$ .

При условии  $\alpha l \gg \beta$ , когда образование алкилгидропероксидов и спиртов при окислении некоторых углеводородов существенно превышает образование карбонильных соединений, т.е. параметром  $\beta$  можно

пренебречь, уравнение (1) и аналитическое выражение для  $k_2$  принимают соответственно вид

$$V_3(\text{RO}_2\text{H}, 2\text{ROH}) = \frac{V_1 k_2 \alpha l x}{k_2 x^2 + (\alpha + x) \sqrt{2k_5 V_1}} = \frac{V_1 \alpha l x}{x^2 + (\alpha + x) x_m^2 / \alpha l_m} \quad (6)$$

$$k_2 = \alpha l_m \sqrt{2k_5 V_1} / x_m^2$$

Отметим, что кинетическое уравнение (6) может быть использовано для описания широкого класса подчиняющихся конкурентной кинетике радикально-цепных неразветвленных гомогенных процессов присоединения свободных радикалов из насыщенных соединений к двойным связям ненасыщенных молекул (олефинов и их производных) с образованием 1:1-аддуктов в бинарных системах при соизмеримых концентрациях компонентов и отсутствии реакций 3a, б (при этом в конкурентной реакции 4 радикал-аддукт не присоединяется, а отрывает наименее связанный атом от молекулы ненасыщенного соединения) [5].

При условии  $k_2 x^2 \gg (\alpha l_m + \beta + x) \sqrt{2k_5 V_1}$  (нисходящая ветвь кинетической зависимости, проходящей через максимум) первые варианты уравнений (1) и (2) с величиной  $f$  в знаменателе преобразуются соответственно в уравнения (7) и (8), выражающие простые обратно пропорциональные зависимости от  $x$ , из которых можно предварительно оценить параметры  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$V_3 = V_1 \alpha l / \varphi x \quad (7); \quad V_{3a} = V_1 \beta / \varphi x \quad (8)$$

где  $\varphi = 2$  в максимуме и  $\varphi = 1$  на убывающем участке кривой.

В альтернативной кинетической модели окисления, в которой на стадии обрыва цепи вместо радикалов  $\cdot\text{R}$  участвуют радикалы  $\text{RO}_2 \cdot$  в реакциях друг с другом и с радикалами  $[\text{R}_{(-\text{H})}\text{O}_4\text{H}]$ , выведенные тем же способом [6] зависимости скоростей цепного образования продуктов от концентрации  $x$  кислорода не имеют максимума:  $V_3 = V_1 k_3 l / (k_4 x + \sqrt{2k_5 V_1})$  и  $V_{3a} = V_1 k_{3a} / (k_4 x + \sqrt{2k_5 V_1})$ . В кинетической модели окисления без конкурентной реакции 4 ( $k_4 = 0$ ) с участием в реакциях 5–7 радикалов  $\cdot\text{R}$  и  $\text{RO}_2 \cdot$  (последний вместо радикала  $[\text{R}_{(-\text{H})}\text{O}_4\text{H}]$  приведенной выше схемы) выведенные аналогично функции скоростей  $V_3$  и  $V_{3a}$  также являются дробными рациональными функциями вида  $a_0 x / (b_0 x + c_0)$  (где  $a_0, b_0, c_0$  — коэффициенты), не имеющими экстремума. Для подобной кинетической модели без реакций 3a, б и 4 схема процесса ( $k_{3a} = k_4 = 0$ ), полученная в работе [1] методом квазистационарных концентраций при условии достаточно длинных кинетических цепей, когда можно допустить, что  $V_2 = V_3$ , и без использования подстановки  $k_6 = \sqrt{2k_5 2k_7}$ , как в настоящей работе, зависимость скорости  $V_2 = V_3$  от  $x$  является иррацио-

\* Вывод сделан методом квазистационарных концентраций с использованием условия  $k_6 = \sqrt{2k_5 2k_7}$  и  $V_1 = V_5 + 2V_6 + V_7 = (\sqrt{2k_5} [\text{R}_{(1)}] + \sqrt{2k_7} [\text{R}_{(2)}])^2$ , позволяющего понизить в уравнении  $d[\text{R}_{(1)}]/dt = 0$  показатель степени члена  $2k_5 [\text{R}_{(1)}]^2$  от 2 до 1 [6].

нальной функцией вида  $a_1x / \sqrt{b_1x^2 + c_1x + d_1}$  (где  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $d_1$  — коэффициенты) и также не имеет максимума по концентрации ни одного из двух компонентов.

Таким образом, две последние из трех указанных выше математически проанализированных кинетических моделей окисления с участием радикал-аддуктов  $RO_2^{\cdot}$  на стадии обрыва цепи, являющиеся вариантами общепринятой модели [1, 2], приводят к кривой зависимости скорости окисления от концентрации кислорода, исходящей из начала координат, обращенной выпуклостью вверх и имеющей асимптоту, параллельную оси абсцисс. Такого типа монотонные зависимости экспериментально наблюдаются при ограничении растворимости кислорода в данной жидкости при условии, что его достигнутая концентрация  $[O_2]_{\text{дост}} \leq x_m^*$ .

В отличие от общепринятой предложенная кинетическая модель окисления, включающая реакцию 4, конкурентную реакциям 3 и 3а, б продолжения цепи, позволяет описать немонотонную (с максимумом) зависимость скорости окисления от концентрации кислорода (см. рисунок). В этой модели окисления кислород в бинарной системе с увеличением концентрации начинает выступать в качестве аутоингибитора окислительного процесса [реакции 4, 6]; его оптимальная концентрация  $x_m$  может быть рассчитана с помощью выведенных кинетических уравнений (1), (2) и (6) или из соответствующего им аналитического выражения для  $k_2$ .

В литературе недостаточно данных о зависимости скорости радикально-цепного образования какого-либо продукта окисления от концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе. Поэтому в настоящей работе пришлось ограничиться лишь одним доступным примером радиационно-химического окисления *o*-ксилола [3]. Образование гидропероксида *o*-ксилола при 373 К существенно превышает образование *o*-толуилового альдегида, т.е.  $\alpha l \gg \beta$ , что позволяет использовать вариант уравнения (6) с одним подлежащим прямому определению параметром  $\alpha$  для описания экспериментальной кинетической зависимости. Ограничение растворимости кислорода в *o*-ксилоле достигается при концентрации  $[O_2]_{\text{дост}} > x_m$ , соответствующей третьей экспериментальной точке [3]. Посредством оптимизации модели по параметру  $\alpha$  [уравнение (6)] по экспериментальным данным (см. рисунок, кривая 1 — расчет) сделана оценка этого параметра:  $\alpha = (9,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$  (стандартное отклонение аппроксимации функции  $5,37 \cdot 10^{-7}$ ); по данным [13] можно оценить  $k_4 = k_3/\alpha = (5,2 \pm 1,2) \cdot 10^2$  л/(моль · с). На основе оценки  $\alpha$  по выражению для  $k_2$  [уравнение (6)] вычислено значение  $k_2 = (3,2 \pm 0,8) \cdot 10^5$  л/(моль · с).

Подобного характера зависимость скорости образования пероксида водорода от скорости подачи молекулярного кислорода, проходящая через выраженный

максимум, получена в работе [4] при окислении атомного водорода на поверхности газоразрядной трубки при низких давлениях (25—77 Па) и температуре 77 К, когда процесс идет в газовой фазе и отсутствует фактор ограничения растворимости кислорода в окисляемой жидкости (см. рисунок, кривая 2). В этой работе спад экспериментальной кривой объяснен рекомбинацией атомов водорода при тримолекулярном столкновении с молекулой кислорода, несмотря на маловероятность тройных столкновений при низких давлениях. Применение конкурентной кинетики к окислению водорода по приведенной выше схеме реакций [ $R = H$ ,  $k_{3a} = k_{3b} = 0$ , уравнение (6)] подразумевает образование частиц  $HO_2^{\cdot}$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_4^{\cdot}$  и  $H_2O_4$  соответственно в реакциях (2)—(4) и (6), (7) (с последующим распадом  $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ ), из которых реальность частиц  $HO_4^{\cdot}$  и  $H_2O_4$  подтверждается получением их УФ-спектров (при 294 К) [14] и ИК-спектров (при 77 К) [15] соответственно (по данным [8] энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ$  четырех перечисленных частиц составляет в порядке их следования  $12,6 \pm 1,7$ ,  $-136,0 \pm 0$ ,  $122,6 \pm 8$  и  $-26,0 \pm 9$  кДж/моль). Строение гидротетраоксильного радикала  $HO_4^{\cdot}$ , образующегося в реакции (4), тоже может быть представлено в виде цикла (пятичленного) с водородной связью  $[OO \cdots H \cdots OO]^{\cdot}$  [16].

Дополнительные аспекты конкурентной кинетики свободнорадикального окисления изложены в работах [17—20].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Издательство, 1960, с. 332—338.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
3. Алиев А.А., Сараева В.В. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1983, т. 24, № 4, с. 371—374.
4. Badin E.J. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 11, p. 3651.
5. Силаев М.М. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, № 2, с. 281—284.
6. Silaev M.M., Bugaenko L.T. Radiat. Phys. Chem., 1992, v. 40, № 1, p. 1—10.
7. Силаев М.М., Бугаенко Л.Т. Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 4, с. 509—513.
8. Francisco J.S., Williams I.H. Int. J. Chem. Kinet., 1988, v. 20, № 6, p. 455—466.
9. Кокорев В.Н. и др. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 4, с. 9.
10. Дмитрук А.Ф., Лобанов В.В., Холоимова Л.И. Теор. и эксперим. химия, 1986, т. 22, с. 363—366.
11. Беляков В.А. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1987, т. 51, № 3, с. 540—541.
12. Ase P., Bock W., Snelson A. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, № 10, p. 2099—2109.
13. Howard J.A., Ingold K.U. Can. J. Chem., 1967, v. 45, № 8, p. 793—802.
14. Staehelin J., Bühler R.E., Hoigne J. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 24, p. 5999—6004.
15. Ягодковская Т.В., Некрасов Л.И. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, № 10, с. 2434—2445.
16. Dunn K.M., Scuseria G.E., Schaefer III H.F. J Chem. Phys., 1990, v. 92, № 10, p. 6077—6080.
17. Силаев М.М. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1994, т. 35, № 1, с. 40—42.
18. Silaev M.M. Oxid. Commun., 1999, v. 22, № 2, p. 159—170.
19. Силаев М.М. Ж. физ. химии, 1999, т. 73, № 7, с. 1180.
20. Силаев М.М. Нефтехимия, 2000, т. 40, № 1, с. 33—40.
21. Сараева В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. М.: изд. Моск. ун-та, 1991, с. 137.

\* Достигнутая концентрация кислорода в жидкости может быть меньше его термодинамически равновесной концентрации вследствие диффузионных ограничений, замедляющих установление равновесия газ—жидкий насыщенный раствор при данных условиях эксперимента (например, при барботаже газа через жидкость) или из-за несоблюдения закона Генри для конкретной газо-жидкостной системы при реальных условиях.