

Краткий словарь
основных понятий, терминов, обозначений,
используемых в курсе физической химии

Химическая кинетика и катализ

А

Абсорбция	Объемное поглощение газов и паров жидкостью (абсорбентом) с образованием раствора.
Автокатализ	Ускорение реакции, обусловленное накоплением конечных или промежуточных веществ, обладающих каталитическим действием в данной реакции.
Адсорбат	Вещество, находящееся в адсорбированном состоянии на поверхности адсорбента.
Адсорбент	Конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.
Адсорбция	Концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними.
Адсорбция физическая	Адсорбция, вызванная силами межмолекулярного взаимодействия адсорбента с поглощаемым веществом.
Адсорбция химическая (хемосорбция)	Адсорбция, вызванная химическим взаимодействием между молекулами адсорбента и адсорбата и сопровождающаяся образованием поверхностных химических соединений.
Адсорбционный потенциал	Термин, применяемый в гетерогенном катализе, он обозначает энергетический эффект, наблюдаемый при специфической хемосорбции одной или нескольких молекул, участвующих в элементарном акте химической реакции.
Активатор (промотор, сокатализатор)	Вещество, которое само по себе не является катализатором, но добавленное в небольших количествах к катализатору, усиливает его каталитическое действие.
Активационная энергия	Минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояния системы, и превратиться в продукты реакции.
Активационная энергия истинная	Согласно теории переходного состояния, представляет собой разность нулевых колебательных энергий активированного комплекса и исходных молекул. Численно равна тепловому эффекту реакции образования одного моля активированных комплексов при $T=0\text{K}$. Она относится к одному единственному типу элементарных актов химической реакции и не зависит от температуры.
Активационная энергия кажущаяся (эффективная)	Определяется при помощи уравнения Аррениуса из температурной зависимости константы скорости. В отличие от истинной энергии активации, не всегда является

	<p>характеристикой единственного типа элементарных актов. Для сложных реакций кажущаяся энергия активации может включать, помимо энергий активации элементарных стадий, и тепловые эффекты отдельных стадий (например, теплоты адсорбции реагентов и продуктов при гетерогенно-каталитических реакциях)</p>
Активация	<p>Передача молекулам энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное состояние реакционной системы.</p>
Активированного комплекса теория (теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей реакций)	<p>Простейший и исторически первый вариант статистической теории химических реакций. Позволяет приближенно рассчитывать скорость элементарных химических реакций, исходя из электронного строения и свойств молекул реагентов. Теория основана на предположении, что переход системы из начального состояния в конечное связан с образованием неустойчивой промежуточной частицы – активированного комплекса или переходного состояния. Активированный комплекс обладает более высокой потенциальной энергией по сравнению с молекулами, из которых он образовался, и малой продолжительностью жизни. Скорость распада активированного комплекса определяет скорость образования продуктов реакции. На основе допущения о равновесии между активированными комплексами и исходными молекулами методами классической и статистической термодинамики выведены кинетические уравнения, выражающие зависимость константы скорости химической реакции от температуры.</p>
Активность катализатора	<p>Способность катализатора изменять скорость химической реакции. Количественно определяют как скорость реакции в данных условиях за вычетом скорости той же реакции, проводимой в отсутствие катализатора. Другой вариант меры каталитической активности – отношение констант скорости реакции в присутствии катализатора и без него. В качестве меры каталитической активности в случае гомогенных реакций используют также число оборотов катализатора.</p>
Удельная активность катализатора	<p>Термин, применяемый в гетерогенном катализе для обозначения удельной скорости реакции, представляющий собой отношение скорости реакции в заданных условиях к массе, объему или площади поверхности катализатора.</p>
Активные молекулы	<p>Молекулы, имеющие достаточную кинетическую энергию для образования активированного комплекса в процессе соударения.</p>
Активные центры	<ol style="list-style-type: none"> 1. Термин, применяемый в теории цепных реакций для обозначения частиц (свободных атомов, радикалов, возбужденных молекул), инициирующих цепные

Активных соударений теория	<p>процессы.</p> <p>2. Термин, применяемый в катализе для обозначения атомов и атомных групп, ответственных за каталитическое действие вещества-катализатора.</p>
	<p>Теория химической кинетики, согласно которой газофазные химические реакции осуществляются в результате столкновений частиц, общая кинетическая энергия которых будет больше некоторой критической величины, отождествляемой с энергией активации. Согласно этой теории, скорость химической реакции определяется числом активных соударений в единицу времени. Поскольку рассчитанные теоретически значения предэкспоненциальных множителей для различных реакций превышали экспериментально полученные величины, в кинетическое уравнение для расчета константы скорости был введен поправочный множитель, названный стерическим фактором. Он учитывал необходимость благоприятной для реакции ориентации молекул в момент их столкновения. Физический смысл стерического фактора был раскрыт позднее теорией переходного состояния и определяется как энтропийный множитель, зависящий от строения и структуры реагирующих молекул и активированного комплекса.</p>
Аррениуса уравнение	<p>Эмпирическое уравнение химической кинетики, описывающее зависимость констант скоростей химических реакций от температуры. Названо в честь шведского ученого С. Аррениуса, который предложил его в 1889г. Теоретическое истолкование уравнения Аррениуса дано в теориях активных соударений и активированного комплекса.</p>
Аррениусовские (Аррениусовы) координаты	<p>Система координат $\ln k = f(1/T)$, используемая для графического изображения зависимостей констант скоростей химических реакций k от абсолютной температуры T. В этой системе координат опытные кинетические данные какой-либо элементарной реакции укладываются на прямую линию.</p>

Б

Биокатализ	<p>Разновидность каталитических реакций, в которых катализаторами являются ферменты (энзимы).</p>
Бренстеда-Бьерума уравнение	<p>Уравнение, выражающее зависимость константы скорости реакции от термодинамических активностей или коэффициентов активности её участников в растворе. В частном случае для кинетики ионных реакций в разбавленных растворах передает зависимость константы скорости от ионной силы раствора.</p>
Бренстеда кислоты	<p>Химические соединения, являющиеся донорами протонов.</p>

Бренстеда основания	Химические соединения, являющиеся акцепторами протонов.
---------------------	---

В

Вант-Гоффа правило	Эмпирическое приближенное правило, справедливое для обычных температур (273-373К), согласно которому скорость химической реакции при увеличении температуры на каждые 10 градусов Цельсия увеличивается примерно в 2-4 раза. Приблизительно выполняется при небольших изменениях температуры (20-30 °С).
Время жизни активного комплекса	Время, прошедшее с момента образования до момента распада активного комплекса. Оно не зависит от природы комплекса, обратно пропорционально температуре и составляет $10^{-12} - 10^{-13}$ сек.
Время половинного превращения	Промежуток времени от начала реакции, в течение которого начальная концентрация исходного вещества уменьшается в два раза. Синонимы: период полупревращения, период полураспада.

Д

Действующих поверхностей закон	<p>Скорость гетерогенно-каталитической реакции равна количеству вещества, реагирующему за единицу времени на единице поверхности катализатора. Если все адсорбционные центры на поверхности катализатора являются равнодоступными для частиц исходных веществ (реакция на однородной поверхности), то <i>скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагентов (моль/м²) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, с которыми они входят в уравнение рассматриваемой элементарной реакции.</i> Поверхностную концентрацию реагентов обычно заменяют пропорциональной ей величиной – степенью заполнения поверхности данным реагентом (θ). Тогда математическое выражение закона действующих поверхностей приобретает вид:</p> $r = k_s \theta_1^x \theta_2^y \theta_0^z$ <p>где θ_1 и θ_2 – степень заполнения поверхности частицами первого и второго реагентов, x и y – стехиометрические коэффициенты реагентов в уравнении элементарной реакции, θ_0 – доля свободной поверхности катализатора, z – число свободных адсорбционных мест на поверхности катализатора, которые требуются для образования</p>
--------------------------------	---

	<p>активированного комплекса в дополнение к $x+y$ местам, занятым исходными веществами (часто $z=0$), k_S – константа скорости гетерогенно-каталитической реакции. Записанное уравнение можно рассматривать как аналог кинетического закона действующих масс, используемого при описании гомогенных реакций. Процесс перехода адсорбата из поверхностного адсорбционного слоя в объем фазы.</p>
Десорбция	
Диффузии коэффициент	<p>Величина, численно равная скорости диффузии при единичных значениях площади поперечного сечения диффузионного потока и градиента концентрации в нем.</p>
Диффузии скорость	<p>Величина, численно равная количеству вещества, проходящему в единицу времени через сечение, перпендикулярное направлению диффузии.</p>
Диффузионная область протекания процесса	<p>Термин, используемый в кинетике гетерогенных химических реакций для обозначения температурного интервала, в котором лимитирующей стадией процесса является диффузия. См. также «кинетическая область протекания процесса».</p>
Диффузионный предел константы скорости реакции в растворе	<p>Величина $k = \frac{8RT}{3\eta}$, [$\text{м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$], где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, η – вязкость среды. Константа скорости k зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, энергия активации определяется энергией вязкого течения E_D. Последняя близка к величине B в температурной зависимости вязкости $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$. Для оценки энергии активации может использоваться выражение $E_D \approx 1/3 \Delta H_{\text{исп}}$, где $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения растворителя.</p>
Диффузионный слой	<p>Пограничный слой между двумя фазами (чаще всего между твердой и жидкой), в котором перемещение вещества к поверхности твердой фазы или в обратном направлении осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии, то есть в этом слое конвективные перемещение вещества отсутствует. Толщина диффузионного слоя зависит от эффективности перемешивания, от гидродинамического режима у поверхности и от свойств раствора.</p>
Диффузия	<p>Самопроизвольный перенос вещества в пространстве за счет хаотического теплового движения частиц вещества (молекул, атомов, ионов) вследствие различий его химического потенциала в разных участках пространства.</p>
Диффузия линейная	<p>Диффузия, происходящая в одном направлении</p>

	(одномерная).
Диффузия нелинейная	Диффузия, происходящая в разных направлениях (двух или трехмерная)
Диффузия нестационарная	Диффузия, в ходе которой концентрация вещества в любой данной точке пространства меняется со временем.
Диффузия стационарная	Диффузия, в ходе которой концентрация вещества в любой данной точке пространства не меняется со временем.
Длина цепи	Среднестатистическое число циклов в одиночной цепи цепного процесса.

И

Инвариантная скорость гомогенной реакции	<p>Скорость химической реакции, не зависящая от выбора реагента, по изменению количества или концентрации которого она определяется. Для однозначного определения скорости реакции можно использовать химическую переменную. Инвариантная скорость реакции – это производная химической переменной по времени, отнесенная к величине реакционного пространства. Для гомогенной реакции инвариантную скорость можно представить в виде производной концентрации по времени, отнесенной к стехиометрическому коэффициенту реагента или продукта:</p> $r = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{d\tau}$ <p>где знак «–» используется в случае исходных веществ, а знак «+» - в случае продуктов реакции. См. также «Реакционное пространство».</p>
Ингибитор	Вещество, тормозящее химическую реакцию (отрицательный катализатор).
Индуктор	Вещество, реагирующее с одним из исходных веществ и обеспечивающее вступление в другую реакцию другого исходного вещества.
Индукция химическая	Явление, состоящее в том, что одна реакция возбуждает другую, которая неосуществима в отсутствие первой.
Истинная энергия активации	См. активации энергия истинная

К

Катализ	Явление, состоящее в возбуждении химической реакции или изменении ее скорости под воздействием веществ-катализаторов, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Катализатор может многократно участвовать в промежуточных химических взаимодействиях с реагентами, и обычно его количество значительно меньше, чем реагентов. Различают положительный (ускорение реакции) и отрицательный (замедление реакции) катализ.
---------	--

Катализатор	Вещество, оказывающее влияние на скорость и механизм химических реакций путем промежуточного химического взаимодействия с исходными веществами. Катализатор не находится в стехиометрических соотношениях с продуктами и регенерируется после каждого элементарного цикла превращения реагентов в продукты. Катализатор не сдвигает химическое равновесие в реагирующих системах (он в равной мере ускоряет и прямую и обратную реакции), но ускоряет его достижение.
Катализ гетерогенный	Разновидность катализа, в котором катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Промежуточное взаимодействие протекает на границе раздела контактирующих фаз.
Катализ гомогенный	Катализ, протекающий в условиях, когда исходные вещества и катализатор находятся в одной фазе.
Катализ кислотный	Катализ, в котором катализаторами являются кислоты Бренстеда, Льюиса.
Катализ кислотный общий	Разновидность кислотного катализа, в котором катализатором может быть любая недиссоциированная кислота.
Катализ кислотный специфический	Разновидность кислотного катализа, в котором катализатором служат ионы иония (гидроксония - в водных растворах).
Катализ кислотно-основной	Разновидность катализа, в котором реакция катализируется как кислотами, так и основаниями.
Катализ координационный (металлокомплексный)	Катализ, вызываемый комплексными соединениями металлов.
Катализ молекулярный	Катализ, вызываемый коллоидными частицами в жидкой фазе.
Катализ окислительно-восстановительный	Катализ, вызываемый соединениями металлов, обладающих переменной валентностью.
Катализ основной	Катализ, в котором катализаторами являются основания Бренстеда, Льюиса.
Катализ основной общий	Разновидность основного катализа, в котором катализатором может быть любое недиссоциированное основание
Катализ основной	Разновидность основного катализа, в котором

специфический	катализатором является ион лиата (гидроксила-в водных растворах)
Катализ отрицательный	То же, что ингибирование. Явление уменьшения скорости реакции в присутствии веществ, называемых ингибиторами.
Катализ стереоселективный	Катализ, при котором образуется один из возможных стереоизомеров продукта реакции.
Катализ ферментативный	Катализ, вызываемый ферментами (энзимами). Называется также энзиматическим.
Каталитический яд	Вещество, которое, будучи добавлено в небольшом количестве к катализатору или в реакционную систему, снижает каталитическое действие катализатора.
Квантовый выход	В фотохимических реакциях – отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света.
Кинетика химическая	Учение о скоростях химических реакций. Изучает закономерности протекания химических реакций во времени и взаимосвязь скоростей химических реакций с природой реагирующих веществ, температурой и другими экспериментальными условиями протекания химических реакций. Является одной из главных составных частей физической химии.
Кинетика химическая гетерогенная	Кинетика химических реакций, реагирующие вещества которых находятся в разных фазах.
Кинетика химическая гомогенная	Кинетика химических реакций, реагирующие вещества которых находятся в одной фазе.
Кинетическая классификация химических реакций	В химической кинетике реакции подразделяют на классы по различным признакам: по молекулярности элементарного акта (молекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные); по формальному порядку реакции (1-ого, 2-ого, 3-го, нулевого, дробного порядков); по степени сложности (простые, сложные); по числу фаз в системе (гомогенные, гетерогенные); по наличию или отсутствию катализатора (каталитические, некаталитические).
Кинетическая кривая	Графическое изображение зависимости концентрации реагирующего вещества или продукта реакции от времени прохождения реакции.
Кинетическая область протекания процесса	Термин, используемый в кинетике гетерогенных химических реакций для обозначения температурного интервала, в котором лимитирующей стадией процесса является собственно химическое превращение. См. также «диффузионная область протекания процесса».

Кинетическое уравнение химической реакции – дифференциальная форма	Математическое соотношение, выражающее экспериментально установленную зависимость скорости реакции от концентраций реагентов при постоянных температуре и объеме.
Кинетическое уравнение химической реакции – интегральная форма	Математическое соотношение, выражающее зависимость концентрации вещества-участника реакции от времени при постоянных температуре и объеме, полученное интегрированием соответствующего кинетического уравнения в дифференциальной форме.
Кислота Бренстеда	Соединение, способное отдавать протоны (донор протонов)
Кислота Льюиса	Акцептор пары электронов, принадлежащих атому или атомной группе и образующих координационную связь.
Клеточный эффект	Ограничение подвижности частиц, обусловленное наличием ближайшего окружения, имеет место как в жидкостях, так и в кристаллах.
Константа скорости гомогенной химической реакции	Коэффициент пропорциональности между скоростью и концентрациями реагентов в дифференциальном кинетическом уравнении. Численно равна скорости реакции в условиях равенства концентрации исходных веществ единице. Размерность определяется порядком реакции.
Константа адсорбции	Константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скоростей адсорбции и десорбции.
Координата реакции	Совокупность изменений межъядерных расстояний в ходе элементарного акта химического превращения, отвечающая наиболее энергетически выгодному пути. К.Р. – это траектория движения частиц в координатном пространстве «потенциальная энергия – межъядерные расстояния» в процессе сближения частиц до образования активированного комплекса, это также траектория движения атомов в активированном комплексе и траектория движения частиц после распада активированного комплекса. Реальная координата реакции – сложная кривая в названном координатном пространстве. Часто условно на потенциальных диаграммах элементарного акта химической реакции изображается прямой линией. См. также «Путь реакции»

Л

Лимитирующая стадия химической реакции (скорость определяющая стадия)	Элементарная стадия сложной реакции называется лимитирующей, если скорость всего процесса определяется, в основном, кинетическими закономерностями этой стадии (другой вариант термина – скорость определяющая стадия). Если механизм химической реакции включает несколько последовательных стадий, то лимитирующей стадией, определяющей скорость образования конечного продукта, является наиболее медленная стадия. В случае разложения
---	---

	<p>вещества по нескольким параллельным стадиям скорость всего процесса определяется скоростью наиболее быстрой стадии (если скорость одной из стадий значительно превышает скорость других). Если речь идет о цепной реакции, то лимитирующей будет наиболее медленная стадия, так как стадии развития цепи являются последовательными. Если в механизме сложной реакции имеется несколько стадий с близкими по величине скоростями, то лимитирующую стадию выделить нельзя.</p>
Линдемана схема (теория)	<p>Теория, объясняющая кинетику протекания молекулярных реакций. Её основу составляет следующая схема протекания элементарных стадий: бимолекулярные акты образования активных молекул, бимолекулярные акты их дезактивации и мономолекулярные акты распада активных молекул на конечные продукты. Теория Линдемана объясняет опытно наблюдаемый второй порядок мономолекулярных реакций при очень малых давлениях исходных веществ и первый порядок этих же реакций при высоких давлениях реагентов.</p>

М

Макрокинетика химическая	<p>Раздел химической кинетики, изучающий протекание химических реакций в потоках, характеризующихся наличием градиентов концентраций, температур, скоростей движения частиц реагирующего вещества.</p>
Механизм химической реакции	<p>Совокупность элементарных актов, составляющих процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.</p>
Молекулярность реакции	<p>Число частиц исходных веществ, участвующих в одном элементарном акте химической реакции.</p>
Мультиплетная теория гетерогенных катализаторов	<p>Разработана А.А. Баландиным. Основу теории составляет предположение, что элементарный акт гетерогенно-каталитической реакции представляет собой образование и распад мультиплетного комплекса. Последний включает небольшую группу атомов катализатора (мультиплет) и группу атомов реагирующих молекул (индексная группа), связи между которыми периодически разрушаются и создаются вновь. Решающим условием образования мультиплетного комплекса является наличие активированной адсорбции, которая находится в прямой зависимости с принципами структурного и энергетического соответствия.</p>

Н

Нанесенный катализатор	<p>Высокодиспергированный катализатор (иногда до атомарного состояния), нанесенный на поверхность какого-либо твердого вещества (носителя), не являющегося катализатором.</p>
------------------------	---

О

Обрыв цепи	Элементарный акт цепной реакции, в ходе которой исчезают активные центры (свободные атомы радикалы).
Основной постулат формальной кинетики	Закон действующих масс (открыт в 1897г. Гульдбергом и Вааге): Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях (называемых частными порядками реакции по данному компоненту).
Основание Бренстеда	Соединение, способное присоединять протон (акцептор протонов).
Основание Льюиса	Донор пары электронов, принадлежащих атому или атомной группе и образующих координационную связь.

П

Переходного состояния теория	См. Активированного комплекса теория.
Поверхность потенциальной энергии	Термин, используемый в теории переходного состояния для обозначения трехмерной диаграммы, изображающей зависимость потенциальной энергии реагирующей системы от межатомных расстояний и углов между направлениями атомных связей.
Полуостров воспламенения	Область на графике в координатах «давление – температура», соответствующая условиям, при которых разветвленная цепная реакция протекает со взрывом. Эта область на графике действительно имеет вид полуострова, сужающегося при понижении температуры. «Береговая линия» полуострова соответствует условиям первого и второго пределов взрыва.
Порядок реакции.	Показатель степени у концентраций реагирующих веществ в дифференциальном кинетическом уравнении химической реакции. Различают частный и полный порядок реакции, а также концентрационный и временной. Частный порядок реакции по компоненту – показатель степени при концентрации этого компонента в кинетическом уравнении. Полный порядок равен сумме частных порядков реакции.
Порядок реакции временной	Определяется путем анализа одной кинетической кривой в различные промежутки времени от начала реакции. Учитывает влияние промежуточных соединений и продуктов реакции на ее скорость и механизм.
Порядок реакции концентрационный	Определяется из нескольких кинетических кривых одной и той же реакции, полученных при различных начальных

	<p>концентрациях исходных веществ. На кинетических кривых выбирают точки, соответствующие одной и той же степени превращения (в частном случае нулевой). Порядок реакции определяют из сравнительного анализа скорости реакции, концентрации, времени в этих выбранных точках. Концентрационный порядок реакции не учитывает влияние промежуточных соединений и продуктов реакции на ее кинетику.</p>
Порядок реакции - методы определения	<p>Различают интегральные и дифференциальные методы определения порядка реакции. В интегральных методах используются кинетические уравнения для определения константы скорости в интегральной форме (полученные после интегрирования дифференциального уравнения для скорости реакции). К этой группе методов относятся: методы подбора уравнений, графический (метод подбора координат) и метод определения по времени половинного превращения. В дифференциальных методах используются кинетическое уравнение в дифференциальной форме (графический и аналитический методы Вант-Гоффа).</p>
Предэкспоненциальный множитель	<p>Параметр A в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции</p> $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Принцип (метод) изолирования Оствальда	<p>Метод определения частных порядков реакции, в которой участвует несколько реагирующих веществ. Для этого реакцию проводят с большими избытками всех веществ, кроме одного, и определяют частный порядок по этому компоненту. Затем реакцию повторяют с избытками других веществ, и так определяют частные порядки по всем компонентам.</p>
Принцип лимитирующей стадии	<p>Положение согласно которому скорость сложной, многостадийной реакции определяется скоростью ее лимитирующей стадии. См. Лимитирующая стадия.</p>
Принцип независимого протекания элементарных стадий	<p>Положение, согласно которому скорость и механизм элементарного акта сложной химической реакции не зависит от протекания других стадий и подчиняется закону действующих масс.</p>
Принцип структурного (геометрического) соответствия	<p>Одно из положений мультиплетной теории катализа, заключающееся в том, что между группой атомов катализатора (мультиплетом) и группой атомов реагирующей молекулы (связи между которыми разрываются и образуются вновь в ходе элементарного акта) должно существовать определенное геометрическое соответствие. Оно заключается в близости формы мультиплета и формы взаимного расположения атомов</p>

	молекулы, а также в близости межатомных расстояний в катализаторе и разрываемых связей в молекуле.
Принцип энергетического соответствия	Одно из основных положений мультиплетной теории гетерогенного катализа: для гетерогенно-каталитической эндотермической реакции оптимальный катализатор должен удовлетворять следующему требованию – адсорбционный потенциал реагирующих атомов исходных молекул должен быть равен полусумме энергий связей, разрываемых и создаваемых вновь в ходе реакции
Профиль потенциальной энергии	Двумерное сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути элементарной одностадийной реакции. В упрощенном виде представляет собой кривую, имеющую максимум. Высота максимума равна энергии активации. Часто эту кривую называют потенциальным барьером элементарной химической реакции.
Путь реакции	Траектория движения элементарной реагирующей системы вдоль координаты реакции. Характеризуется наиболее низкими значениями потенциальной энергии по сравнению с другими возможными траекториями на поверхности потенциальной энергии. Это наиболее энергетически выгодная траектория. См. также «Координата реакции»

Р

Реакции:	
Автокаталитические	Химические реакции, в которых один из продуктов служит катализатором превращения исходных веществ.
Бимолекулярные	Химические реакции, элементарный акт которых протекает в результате взаимодействия двух частиц (молекул, ионов, радикалов).
Взрывные	Быстрые, самоускоряющиеся во времени химические реакции, сопровождающиеся световым и звуковым эффектом. Различают цепной и тепловой взрыв. В первом случае ускорение реакции является результатом прогрессирующего накопления свободных атомов или радикалов. Во втором случае ускорение реакции происходит в результате прогрессирующего повышения температуры за счет выделяющейся теплоты реакции. Распространение взрывного превращения со скоростью, превышающей скорость звука, называется детонацией.
Гетеролитические	Химические реакции, происходящие в результате разрыва одних и образования других химических связей без разрыва электронных пар, образующих эти связи.
Гомолитические	Химические реакции, сопровождающиеся разрывом электронных пар старых связей и образованием новых за счет взаимодействия частиц, имеющих нечетное число электронов (атомы, радикалы).
Диффузионно-контролируемые (быстрые) реакции в	Реакции рекомбинации атомов и радикалов, а также реакции протона с сильными основаниями, некоторые

растворах	межионные , ион-дипольные и даже диполь-дипольные. Все эти процессы происходят с нулевыми или очень малыми энергиями активации. Реакция в клетке протекает очень быстро, ориентация частиц в клетке также происходит очень быстро. В этом случае реакция происходит при первом же столкновении реагентов и лимитируется поступательной диффузией реагентов. Экспериментально наблюдаемая константа скорости процесса $k_{\text{ЭКСП}}$ обратно пропорциональна вязкости и близка к диффузионному пределу. См. также «Клеточный эффект», «Диффузионный предел константы скорости реакции в растворе».
Ионно-молекулярные	Химические реакции, в элементарных актах некоторых участвуют ионы и молекулы. На их кинетику оказывают влияние дипольные моменты молекул, заряды ионов, диэлектрические свойства растворителей, ионные силы растворов.
Ионные	Химические реакции, в элементарных актах которых участвуют ионы. На их кинетику оказывают влияние заряды ионов, диэлектрические свойства растворителей, ионная сила растворов.
Каталитические	Химические реакции, протекающие при участии катализаторов.
Колебательные (периодические)	Химические реакции, характеризующиеся колебаниями концентрации некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения. Наиболее хорошо изучена реакция Белоусова – Жаботинского, идущая в водном растворе, где HBrO_3 при катализе ионами металлов переменной валентности окисляет различные органические соединения, в частности, малоновую кислоту.
Мономолекулярные	Химические реакции, элементарный акт которых протекает в результате изменения строения и свойств или распада только одной частицы (молекулы, иона, радикала).
Необратимые (кинетически необратимые, односторонние)	Протекающие только в прямом направлении химические реакции, в результате которых образуются продукты, не взаимодействующие между собой.
Обратимые (встречные)	Химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях с соизмеримыми скоростями.
Параллельные	Сложные химические реакции, в ходе которых различные продукты образуются непосредственно из одних и тех же реагентов в различных элементарных актах.

Последовательные	Сложные химические реакции, элементарные акты которых протекают последовательно и продукты каждого акта являются реагентами для следующего.
Простые	Реакции, которые состоят из элементарных актов одной разновидности. Другое определение: реакции, в которых преодолевается один и только один энергетический барьер.
Псевдодиффузионные реакции в растворах	Реакции крупных свободных радикалов с нулевой энергией активации собственно химического превращения. Наблюдаемая экспериментально энергия активации такая же, как и в случае диффузионно-контролируемых реакций (соответствует энергии вязкого течения $E_D \approx 1/3 \Delta H_{исп}$). В этом случае правильно ориентированные в пространстве частицы реагируют быстро, но стерический множитель мал ($P \ll 1$). В этом случае процесс лимитируется установлением необходимой взаимной ориентации частиц (вращением в «клетке»). Экспериментально наблюдаемая константа скорости процесса $k_{ЭКСП}$ значительно меньше константы скорости диффузии k_D , но как и в случае быстрых реакций обратно пропорциональна вязкости.
Сложные	Состоят из двух или более элементарных реакций или стадий (обратимые, параллельные, последовательные реакции и их комбинации, а также цепные реакции).
Сопряженные	Химические реакции, имеющие по крайней мере один общий реагент и одновременно протекающие в системе.
Тримолекулярные	Химические реакции, элементарный акт которых протекает в результате взаимодействия трех частиц.
Фотосенсибилизированные	Фотохимические реакции, протекающие под действием света, поглощаемого не самими частицами реагентов, а атомами или молекулами других веществ, далее передающими поглощенную энергию реагентам путем соударений.
Фотохимические	Химические реакции, протекающие под действием энергии поглощенного веществом света.
Химические	Взаимодействия, приводящие к изменению химической природы участвующих в них реагентов.
Цепные	Сложные реакции превращения исходных веществ в продукты, осуществляемые путем многократного чередования различных элементарных актов с участием активных промежуточных частиц (свободных радикалов, атомов, колебательно-возбужденных молекул).
Цепные неразветвленные	Цепные реакции, в которых на каждую активную частицу, израсходованную в реакциях продолжения цепи, приходится одна вновь возникающая.

Цепные разветвленные	Цепные реакции, в которых на одну активную частицу, расходуемую при продолжении цепи, образуются две или более активные частицы, начинающие новые цепи и, тем самым, приводящие к их разветвлениям.
Элементарные акты	Одновременное химическое превращение одной, двух или большего числа контактирующих частиц в другие частицы.
Элементарные	Химические реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты происходит непосредственно, без образования промежуточных соединений. Преодолевается один и только один энергетический барьер. Химическое уравнение элементарной реакции выражает механизм взаимодействия частиц реагентов с образованием продуктов.
Реакционное пространство	Часть физического пространства, в котором осуществляются элементарные акты химического взаимодействия. Для гомогенных реакций – объем фазы, для гетерогенных – поверхность раздела фаз.

С

Скорость реакции	Число молекул, реагирующих в единицу времени в единице величины реакционного пространства (объема фазы для гомогенной реакции или поверхности раздела фаз для гетерогенной реакции). См. также «Инвариантная скорость химической реакции».
Солевые эффекты	Влияние посторонних (индифферентных) сильных электролитов на скорость реакций между ионами в растворе. Различают первичный и вторичный солевые эффекты.
Первичный солевой эффект	Описывает влияние посторонних сильных электролитов на скорость ионных реакций за счет изменения ионной силы раствора и, следовательно, изменения коэффициентов активности реагирующих ионов.
Вторичный солевой эффект	В реакциях с участием ионов слабых электролитов описывает влияние посторонних сильных электролитов на скорость реакции за счет изменения степени диссоциации слабого электролита и, таким образом, концентрации его ионов.
Стационарных (квазистационарных) концентраций принцип (метод Боденштейна-Семенова)	Используется при анализе кинетических особенностей протекания сложных реакций, содержащих последовательные стадии с участвующими в них активными промежуточными частицами. Согласно этому принципу, через некоторое время от начала реакции концентрация активных частиц (интермедиат) становится примерно постоянной (стационарной, квазистационарной) за счет выравнивания скоростей их возникновения и расходования. Это позволяет исключить из системы кинетических уравнений, описывающих стационарный процесс,

	<p>концентрацию активных частиц, и получить упрощенную систему уравнений, связывающих скорость реакции с концентрациями стабильных компонентов. В ряде случаев удается систему кинетических уравнений свести к одному уравнению. В решении данной задачи записывают условия стационарности концентраций активных частиц – кинетические уравнения для временных производных концентрации, равных нулю. Из системы этих алгебраических уравнений и выражаются концентрации активных частиц через концентрации стабильных частиц.</p>
<p>Стерический множитель (фактор) Субстрат</p>	<p>См. Активных соударений теория.</p> <p>Термин, применяемый для обозначения исходного вещества в гомогенно-каталитической реакции.</p>

Т

<p>Трансмиссионный коэффициент</p>	<p>Поправочный коэффициент в основном уравнении теории переходного состояния. Учитывает вероятность распада активированного комплекса на продукты реакции.</p>
------------------------------------	--

Ф

<p>Фика законы</p>	<p>Основные законы диффузии. Первый закон Фика Диффузионный поток обратно пропорционален градиенту концентрации:</p> $-\frac{dn}{d\tau} = DS \left(\frac{dc}{dx} \right)_{\tau}$ <p>(одномерный вариант), где D – коэффициент диффузии, S – площадь поперечного сечения.</p> <p>Второй закон Фика: Скорость изменения концентрации в данной точке, обусловленная диффузией, во времени пропорциональна производной от градиента концентрации:</p> $\left(\frac{dc}{d\tau} \right)_x = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right)_{\tau}$ <p>(одномерный вариант).</p>
--------------------	---

Э

<p>Энергия активации</p>	<p>См. активации энергия, активации энергия истинная, активации энергия кажущаяся</p>
<p>Энергия Гиббса активации</p>	<p>Разность энергий Гиббса одного моля активированного комплекса и молекул исходных веществ, из которых он образовался в стандартном состоянии.</p>
<p>Энтальпия активации</p>	<p>Термин, используемый в теории активированного комплекса для обозначения изменения энтальпии в процессе образования одного моля активированных комплексов из исходных веществ в стандартном состоянии.</p>

Энтропия активации

Изменение энтропии реагирующей системы при образовании одного моля активированных комплексов из исходных веществ в стандартном состоянии.

Ч

Число оборотов катализатора

Это один из вариантов меры каталитической активности, применяемый преимущественно для гомогенно-каталитических реакций. Число оборотов гомогенного катализатора – отношение скорости реакции к концентрации катализатора. Размерность концентрации сокращается, полученный результат имеет размерность обратного времени, отсюда название. По физическому смыслу число оборотов катализатора можно трактовать как среднее число циклов связывания-регенерации активных центров катализатора за единицу времени.