3330：化学反応の速度
（反応速度と温度の関係を示します）
キーポイント：反応速度定数；頻度因子；アレニウスの式；活性化エネルギー

生成物 C の濃度を[C]とし，時間が dt だけ変化したとき，化学反応により生成物の濃度が d[C]だけ変化したとします．化学反応の速度はその比，$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$ で定義されます．

前出の A + B → C の反応では，反応速度は，A の濃度[A]と B の濃度[B]の積に比例します．つまり，$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$ となります．比例定数 k を**反応速度定数（velocity constant）**とよびます．

k は次の式で与えられることが知られています．

$$k = Ae^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \qquad \left(\approx Ae^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \right) \qquad 1$$

ここで A は**頻度因子（frequency factor）**で，通常は定数とみなされています（注：A の濃度ではありません．また頻度因子は実際には定数ではありません）．R は気体定数（8.31$\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$；K は絶対温度の単位で，$^{\mathrm{o}}$C と同じ），T は絶対温度です．

この式を**アレニウスの式（Arrhenius' equation）**（Svante August Arrhenius, 1859-1927, スウェーデン）といいます（この式は，反応速度の観測により発見されました（1889 年））．

E_a は**活性化エネルギー（activation energy）**とばれ，反応速度の測定によって求められます．E_a は，生成系（C）を生じるため原系（A + B）が持たなければならない最小の運動エネルギー（＝原系の温度）ですので，E_a は活性化自由エネルギー（$\Delta G^{\#}$）にほぼ等しいとみなすことができます．

頻度因子は，反応分子 A，B の衝突しやすさの難易を表します．たとえば，粘性の大きな溶媒中での反応なら，粘性のため A，B が近づきにくくなるなどです．アレニウスの式から，$E_a(=\Delta G^{\#})$が小さいほど，T（温度）が高いほど反応速度定数は大きくなり，反応が速くなることがわかります．（注： e のべき乗項は，$\Delta G^{\#} = 0$ または T が無限大で $e^0 = 1$ です．）