

反応速度論

【0. 前書き】

ここでは前に取り上げた反応速度に関する実験を理解するために必要な知識を取り上げています。反応速度論という名前はイカツイですが、できるだけ前知識がなくても読めるように書いたつもりです。読んでいただけたら幸いです。

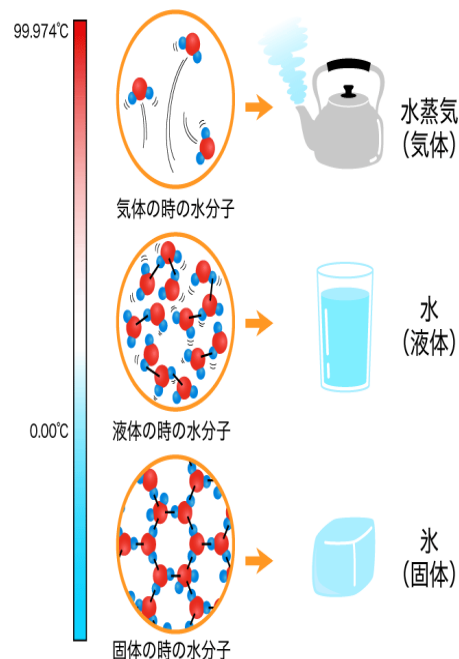
【1. 反応速度とは？】

私たちの身の回りは化学反応に溢れています。朝起きてごはんを食べて消化するのも化学反応のおかげ、いつも乗る車もガソリンが燃えるという化学反応のおかげです。しかし、消化のようにゆっくり反応するものもあれば、ガソリンのように一瞬にして反応するものもあります。これらはどうしてこのように反応する速さが違うのか、そもそも反応の速さはどのようにして決まるのか、そのような反応する速さを取り上げたものが反応速度です。

【2. 物質って何で出来てるの？中ではどうなっているの？】

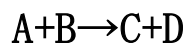
そもそも物質は分子や原子といった小さな粒のようなものからできています。分子の状態は固体・液体・気体によって大きく異なります。では、この三つは何が違うのでしょうか。それでは、一番身近な水について考えてみましょう。固体(氷)に熱を加えると液体(水)になります。このことから、固体よりも液体の方がより多くの熱を持っていることがわかります。さらに、液体に熱を加えると気体(水蒸気)になるので、液体よりも気体の方がより多くの熱を持っていることになります。ここから固体<液体<気体の順で多くの熱を持っていることになります。

では、熱を加える、熱を持っているとはどのようなことでしょうか。それはエネルギーを加える、より大きなエネルギー持っているということです。右図のように、持っているエネルギーが小さい固体では分子はほとんど動き回ることができないのに対して持っているエネルギーが大きい気体では分子が速く自由に飛び回っているのが分かります。このようにエネルギーは分子の動きに大きく関わっており、この分子の動きが反応に大きな影響を与えていきます。



【3. 反応ってどうやって起きてるの？】

次の反応式を見てください。



これは1つの A 分子と B 分子から C 分子と D 分子が1つずつ出来る、という式です。前に書いてある「酢酸エチルの二次反応」では A は酢酸エチル、B は水酸化ナトリウム、C は酢酸、D はエタノールに当たります。このような反応が起こる時、水溶液中ではどのようなことが起こっているのでしょうか。

まず反応が起こる前、水溶液中にはA,Bの分子があります(図1)。上で説明したように液体中では分子が動いています。そして分子が動き回り衝突することで反応が進みます(図2)。衝突し反応してCとDができると、もちろんAとBの分子数は少なくなっていく(図3)。

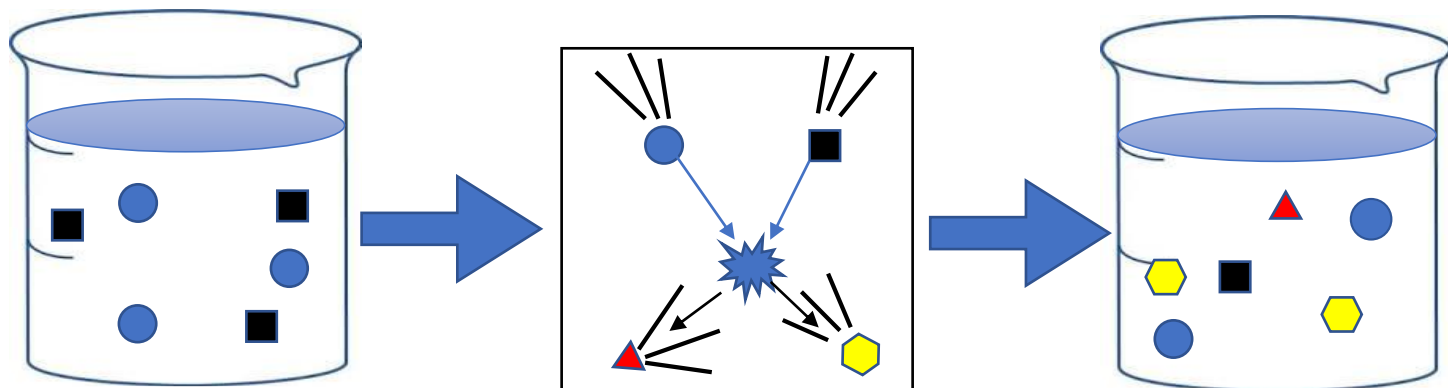


図 1

図 2

図 3

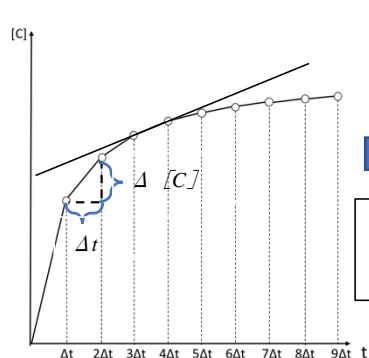
…物質 A ■…物質 B ▲…物質 C ●…物質 D

図3のように物質A、物質Bの個数が少なくなると、二つが衝突する頻度が少なくなっていく。つまり、物質A、物質Bの個数が少ないほど反応しにくいというわけです。つまり、単位体積*1あたりの物質A、物質Bの個数(これが濃度*2です)が多いほど反応しやすい、濃度が高い方が反応しやすいということです。これを後に使います。

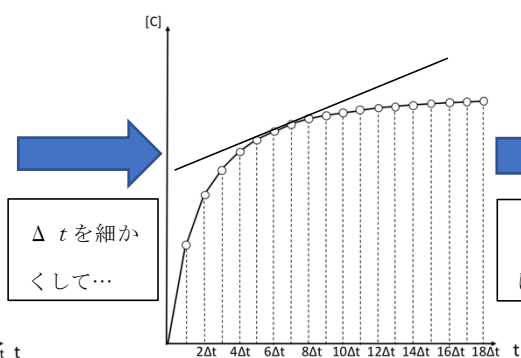
*1…1単位あたり(体積の場合 1m^3) *2…正確にはモル濃度

【4. じゃあ、反応速度ってどう書けるの？】

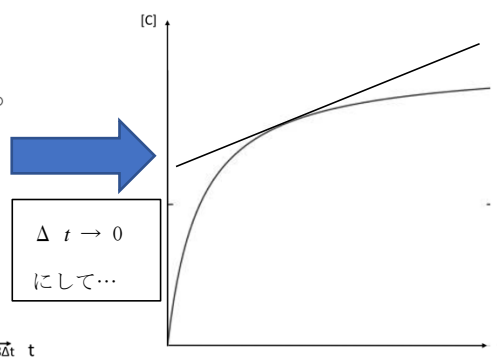
反応速度とは、どれだけ反応が速く進むのかを数値化しようという試みです。ですから反応速度 v は単位時間あたり、単位体積あたりどれだけ反応したかを表すということになります。下のグラフ1と2のそれぞれの線分の傾きが Δt あたりの濃度の変化量つまりはじめに定義した反応速度です。初めはAの濃度が高いため多くのAが反応し、多くのCが生成され、Cの濃度が一気に上がります。Aが減ってくると反応するAも減るためCの濃度の上昇もゆるやかになります。 ΔC はCの変化量、 $[C]$ はCの濃度を表すとすると物質Cの反応速度 v は $v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ となります。もちろん、 $[C]$ の値は刻々と変化していますので反応速度 v の値も刻々と変化していきます。ですので、この Δt の値をできるだけ小さくすると、時間ごとの正確な速度が分かります(例えば $\Delta t = 2$ 秒のとき、0.5秒の v と 1.5秒の v は同じになってしまいます 下グラフ参照)。できるだけ小さく、つまり0に近い($\Delta t \rightarrow 0$)時なので $v = \frac{d[C]}{dt}$ と表せます。これは $[C]-t$ グラフ(グラフ3)の接線ということになります。また、同じようにして $[D]$ でも $v = \frac{d[D]}{dt}$ と書けます。またA、Bの減る量はC、Dの増える量と同じなので $v = -\frac{d[A]}{dt}$ $v = -\frac{d[B]}{dt}$ と書けます。



グラフ 1



グラフ 2



グラフ 3

【5. 反応速度の別の式】

先ほど物質 A、物質 B の個数が多ければ多いほど反応しやすいと言いました。では、A、B の濃度が 2、3 倍になったらどれほど反応速度が大きくなるのでしょうか。右下の図を見てください。単位体積あたりに分子 A、分子 B が 2 個ずつあります。この時、A、B がぶつかる機会とは図中の矢印の 4 通りです(図 3)。

そこで、B の個数を 4 個にする、つまり、濃度を 2 倍にすると衝突機会は 8 通り、つまり 2 倍に増えます(図 4)。このように考えると A を p 倍、B を q 倍の濃度にするると衝突する機会は pq 倍増えます。つまり、**衝突する機会はそれぞれの濃度に比例します。**この時の反応速度を考えましょう。反応の条件に「二つが衝突すること」がありますので、 $v=k(\text{衝突回数})$ と書けます(ここで k と書いたのは衝突しても必ずしも反応するわけではない、ということです。このことは後にお話しします)。また、先ほど衝突する機会はそれぞれの濃度に比例する、と言いました。そこから**実際衝突する回数はそれぞれの濃度に比例すると**分かります。そこから $v=k(\text{衝突回数})$ を使って

$$v = k[A][B]$$

という式が出てきます。

【6. 衝突から反応に至るまで】

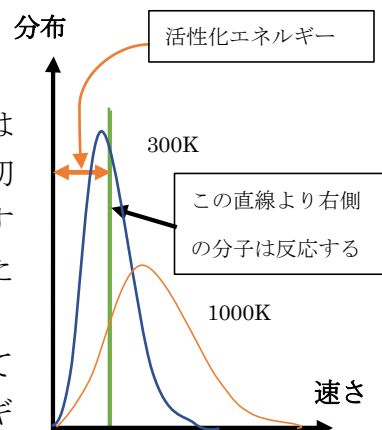
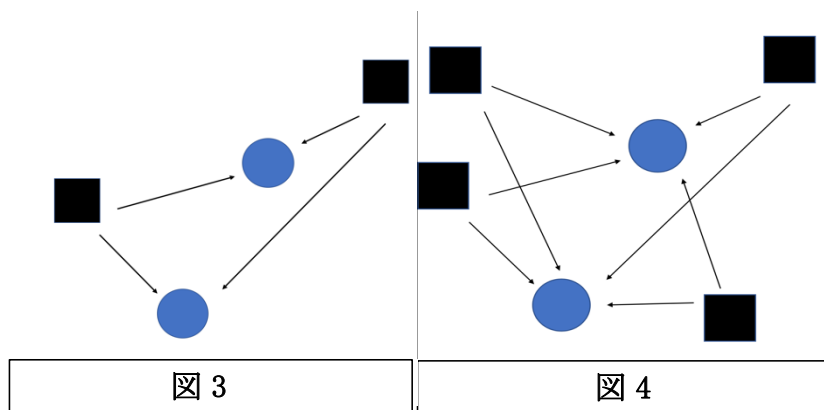
先ほど衝突しても必ずしも反応するわけではない、と言いました。これはどういうことでしょうか。そこには**エネルギー**が関係しているのです。最初に言ったように分子は動き回る、もしくは飛び回っています。だから反応するのですが、その飛び回る速さは分子によって違います。その分布を表したのがマクスウェル・ボルツマンの分布曲線です(右のグラフ)。横軸が速さ、縦軸が分布を示し、27℃(300K)と 727℃(1000K)の分布を表しています。見てわかる通り、温度が高い方が速い分子が多いですね(温度が高い→エネルギーが多い→速い)。

分子同士が衝突した時に運動エネルギーが相手分子に伝わります。お互い早い方が多くのエネルギーが伝わります(走っている人同士の衝突の方が歩いている人同士の衝突より激しいですね)。そのエネルギーがある値を超えたら反応するのです。そのある値を**活性化エネルギー**と言います。

また、温度が上がると分子の動きが激しくなり、その分衝突も激しくなるので、衝突で活性化エネルギーを超える分子の割合が増えます。そのため反応速度定数 k は大きくなります。

【6. 最後に】

今回は二つの物質が反応する場合について考えてきました。しかし、実際には反応速度 v は単純に求まるわけではなく、実験によって求められます。また、今まで話してきたことも細かい議論を飛ばしてきました。詳しく知りたい方は反応速度に関する本や記事を読んでみてください。



反応速度論(反応速度定数について)

【0. はじめに】

部誌での反応速度についての話では細かい議論を飛ばして進めてきました。ここでは主に反応速度定数を扱い、さらに議論を掘り下げていこうと思います。

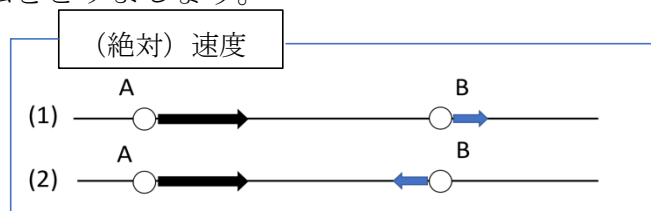
反応をマクロな視点で見てきましたが、今回はミクロな視点が中心です。もはや化学ではなく物理の話となりますが読んでもらえたら幸いです。

【1. 分子の動きについて】

今回は $A+B \rightarrow C$ という気体同士の反応についての話を扱います。簡単のために A、B 共に球体とみなします。この反応は A 分子と B 分子の衝突によって引き起こされます。勿論二つはそれぞれ運動しており、その方向はまちまちです。それぞれの運動を個別で考えるのは面倒であるので**相対速度**を用いて、一方を固定してもう一方を動かすという手法をとみましょう。

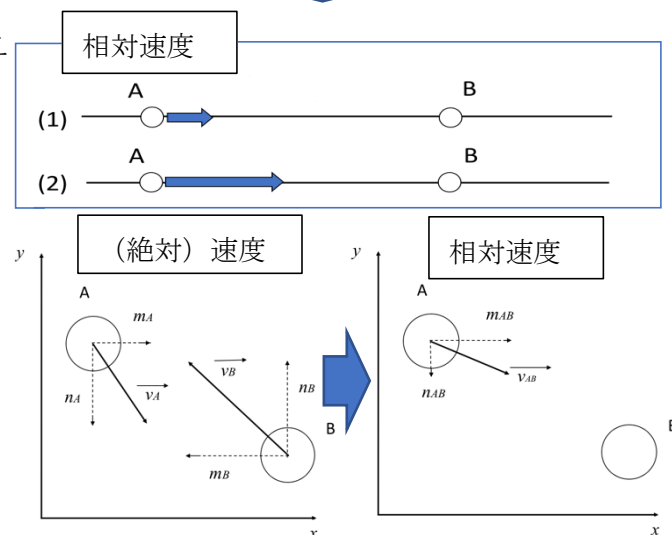
〈相対速度について〉

まず、直線上における 2 つの物体 A、B の運動について考えてみましょう。A、B の速度を v_A 、 v_B とすると、B の視点に立ってみると、B から見た A の相対速度 v_{BA} は右図のどちらの場合でも $v_A - v_B$ に見えます。これが B に対する A の相対速度です。



同様にして平面上の物体 A、B の運動についても考えてみましょう。A、B の速度は平面上なのでベクトルを用いて \vec{v}_A, \vec{v}_B とおき、それぞれの x, y 成分を $\vec{v}_A = (m_A, n_A)$ 、 $\vec{v}_B = (m_B, n_B)$ とします。B に対する A の相対速度 \vec{v}_{BA} を考えるとき、 \vec{v}_{BA} の x, y 成分それぞれを考えると、先ほどの直線上の運動と同じように考えることができます。 $\vec{v}_{BA} = (m_{BA}, n_{BA})$ とすると $m_{BA} = m_A - m_B$ 、 $n_{BA} = n_A - n_B$ と書け、ここから $\vec{v}_{BA} = \vec{v}_A - \vec{v}_B$ と分かります。

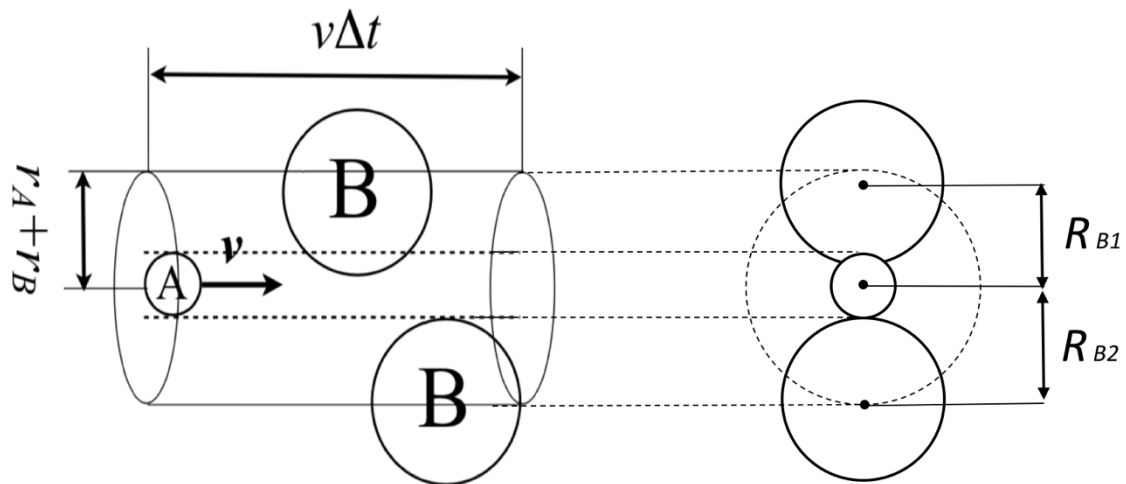
ここから 3 次元空間上の A、B の運動でも、A、B の速度を \vec{v}_A, \vec{v}_B とおき、それぞれの x, y, z 成分を $\vec{v}_A = (m_A, n_A, o_A)$ 、 $\vec{v}_B = (m_B, n_B, o_B)$ とすると、B に対する A の相対速度 $\vec{v}_{BA} = (m_{BA}, n_{BA}, o_{BA})$ は $\vec{v}_{BA} = \vec{v}_A - \vec{v}_B$ 、 $m_{BA} = m_A - m_B$ 、 $n_{BA} = n_A - n_B$ 、 $o_{BA} = o_A - o_B$ と書けることが分かります。



【2. A と B の衝突の条件について】

部誌に書いたように、単位時間あたりに反応する個数は単位時間あたりに衝突する回数に関係があるため、次に A と B が単位時間あたりに衝突する頻度（これを**衝突頻度**と言います）を求めます。いきなり A と B の相対速度から考える前に A だけが動いており B が全て停止している時から考えていくとしましょう。

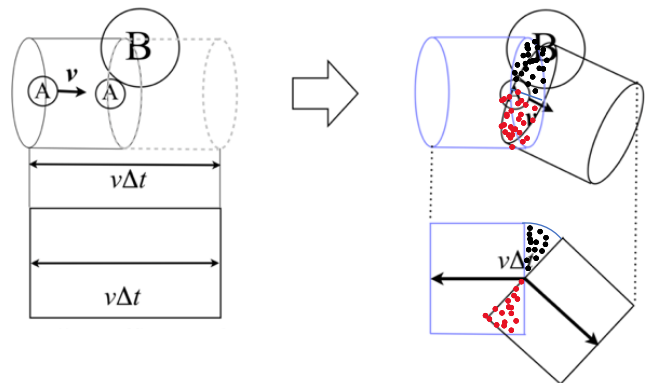
(a) Aだけが動いておりBが全て停止している時



まず一つのAに注目します。上の r_A 、 r_B はそれぞれA、Bの半径です。図のようにAの進路（点線部分）にBの一部が入っていればAとBは衝突します。これを図の右側から見ると図の右側のようになります。ちなみに、この平面方向はAの速度ベクトルに垂直な平面方向です。この平面方向を平面方向 α としましょう。 R_{B1} と R_{B2} は平面方向 α から見たときの2つのBとAとの中心間距離です。この平面方向から考えてみると、あるBとAとが衝突する条件は中心間距離を R とすると $R < r_A + r_B$ となります。Aは単位時間あたりに v 進むとすると（つまり速さが v ） Δt の間に $v \Delta t$ だけ進みます。つまり、 Δt の間にAと衝突するBは実線で描かれた左図の円筒の中に中心があるBです。このようなAと衝突するBがある領域を「衝突領域」と名づけましょう。この衝突領域の体積は $(r_A + r_B)^2 \times v \Delta t$ ですので、Bの濃度（単位体積あたりの個数）を n_B とすると単位時間あたりに一つのAがBと衝突する回数は $(r_A + r_B)^2 \times v \Delta t \times n_B$ と書けます。

<補足>

実はこれではまだ不完全です。というのもAとBが単位時間あたりに複数回衝突したときAの進行方向は衝突するごとに変わるからです。このような場合において Δt の間の衝突領域を考えると（先の場合であつたら半径 $r_A + r_B$ 、高さ $v \Delta t$ の円筒の内部）一回衝突前をすると衝突領域は下図の右のように折れ曲がった円筒なります。この体積と、衝突を無視した時の衝突領域（左側の実線+点線の円筒）の体積の差は V_1 （右側の赤点の部分）- V_2 （右側の黒点の部分）であるからさほどの差があるわけでもありません。また、気体分子は円筒の半径に比べ物凄い速さで飛んでいるのでその点からも差は小さいと言えます。



ですから全て左側のように円筒型で統一しても誤差は非常に小さいわけです。また、そもそも複数回衝突しない、つまり非常に濃度が低いときは先の差はより小さくできます。

(b) AもBも動いている時

先と同様に1つのAに注目します。Bも動いているので相対速度を使えば楽なのだが、一つのAとそれ以外のBとの相対速度の方向はそれぞれ異なるため、先ほどのようには衝突頻度を求められません。そこで、相対速度の方向を制限して計算するとAが止まっているときのように計算出来ます。

Bから見たAの相対速度を \vec{v} とします。ではこの方向を表す方法を考えてみましょう。ここで地球儀を思い出してみましょう。地球上のある点を表すにはどうしたらいいでしょうか。それ

は緯度と経度を用いれば良いですね。ここでも同じように考えます。例えば図中の点 A を表すには A を通る、Z 軸をふくむ平面 α と、XY 平面に平行で A を通る平面 β を考えた時に求まる θ (緯度に相当) と ϕ (経度に相当) そして半径 r で定められますね。ここで (θ, ϕ) は中心からの方向、 r は中心からの距離を示しています。

A の速度の方向が (θ_A, ϕ_A) で定められるとします。相対速度の方向が (θ_{AB}, ϕ_{AB}) である時だけを考えましょう。この時 B の速度の方向は一つに定まり、それを (θ_B, ϕ_B) とします ($0 \leq \theta_n \leq 180^\circ$ 、 $0 \leq \phi_n \leq 360^\circ$ n は A または B または AB)。全ての B の中で速度方向が (θ_B, ϕ_B) である B の割合はどれくらいなのでしょう。 $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ 、 $0 \leq \phi \leq 360^\circ$ を満たす実数 (θ, ϕ) の組の総数は p 通りであるとしします。そのうちの 하나가 (θ_B, ϕ_B) です。ここから B のうち速度方向が (θ_1, ϕ_1) となる確率は $1/p$ と分かります(*1)。

同様に考えると相対速度の方向が (θ_{AB}, ϕ_{AB}) となる確率も $1/p$ となります (*1)。……………※

このようにすると、B の濃度を N_B とすると B のうち、速度の方向が (θ_B, ϕ_B) である B の濃度は N_B/p となります。

これで準備は整いました。ここで相対速度の方向が (θ_{AB}, ϕ_{AB}) である時の衝突頻度を考えます。相対速度の方向が (θ_{AB}, ϕ_{AB}) となるのは B の速度方向が (θ_B, ϕ_B) であるときだけなので、そのような B だけをみればよいのです。方向は固定できたので後は(a)と同じように考えれば良いです。(a)の最後の式において異なる点は

- (1) 速さ v は A と B の相対速度の大きさ
- (2) n_B は先ほど求めた n_B/p になる

の2つです。A の速度の大きさ V_A や AB の相対速度の向きは決まっていますが相対速度の大きさは決まっていないため単純に相対速度を定めることができません。ただし、B は N/p 個あり、その速さはマクスウェル・ボルツマンの分布に従っているため A と B の相対速度の大きさの期待値を求めることができます。この値を $V(V_A)$ と定義しましょう (この値は V_A だけに依存するため)。

以上からこの時の衝突回数は

$$(r_A + r_B)^2 \pi \times V(V_A) \times \Delta t \times (n_B/p)$$

になります。これは相対速度が (θ_2, ϕ_2) の時の衝突回数です。では、全ての方向の相対速度を考えましょう。※より他に同じように $p-1$ 通りの円筒を考えることができるので

$$(r_A + r_B)^2 \pi \times V(V_A) \times \Delta t \times (n_B/p) \times (1/1/p) = (r_A + r_B)^2 \pi \times V(V_A) \times \Delta t \times n_B$$

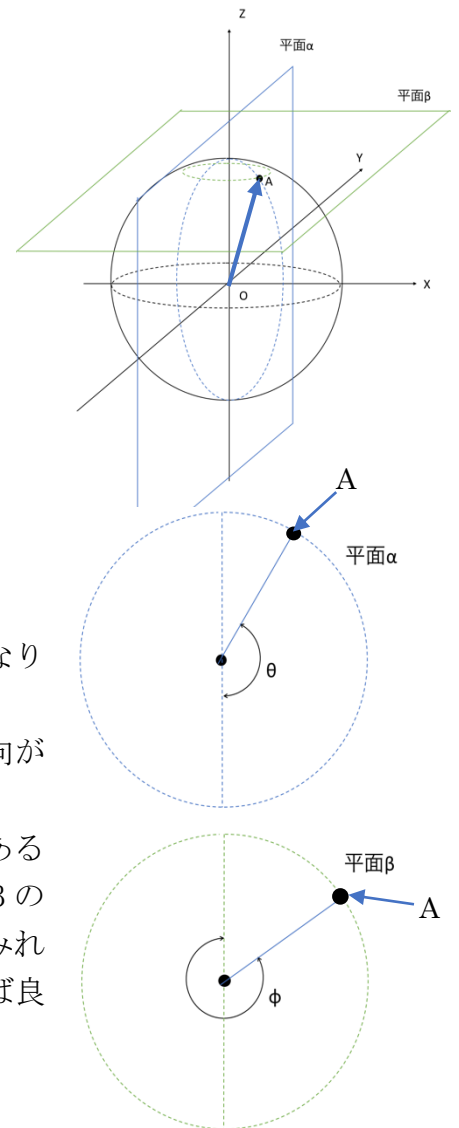
結局(a)と同じ様になります。

*1…ある方向だけ特別(今回だったらある方向の速度ベクトルの B が特に多いということ)ということは理論上ではありません。ということは何の方向も均等な確率なのです。

(c) これらを総合して…

A 1 個あたりの衝突回数は上のようになるならば単位体積あたりの A と B の衝突回数はどうなるのでしょうか。それは A の濃度(単位体積あたりの個数)を n_A とすると、先ほどの衝突回数に n_A をかければよいのです。

ただし、速さは A の分子ごとによって異なります。さきほどは A : 1 個と B : n_B 個を扱っていましたが、速さは B : n_B 個に対する A : 1 個の相対速度の大きさの期待値でした。今回は A : n_A



個と B : n_B 個を扱っていますので、速さは B : n_B 個に対する A : n_A 個の相対速度の大きさの期待値になります。つまり A と B の相対速度の期待値です。とりあえずこれを V_{BA} としておきます。以上から A も B も動いている時の衝突回数は…

$$(r_A + r_B)^2 \pi \times V_{BA} \times \Delta t \times n_B \times n_A$$

では、衝突頻度 Z は単位時間あたりの衝突回数なので…

$$Z \times \Delta t = (r_A + r_B)^2 \pi \times V_{BA} \times \Delta t \times n_B \times n_A$$

$$Z = (r_A + r_B)^2 \pi \times V_{BA} \times n_B \times n_A$$

3. 相対運動と換算質量

以上から単位時間あたりに衝突する回数(衝突頻度)を求めることができました。しかし、部誌でも触れたように、衝突してもそのときに加わるエネルギーが一定値(活性化エネルギー)を超えないと反応しないと言いました。反応速度とは単位時間あたりに反応する個数なので反応速度を求めるにはそのエネルギーに関する条件を求めなければいけません。まずは、二物体の運動エネルギーについて考えてみましょう。

今まで相対速度を使って考えてきましたのでここでも相対速度を使って二物体の運動エネルギーを表すことを考えてみましょう。A の質量 M_A 、位置ベクトル \vec{r}_A 、B の質量 M_B 、位置ベクトル \vec{r}_B とします。この時重心の位置ベクトル \vec{R} と A に対する B の相対位置ベクトル \vec{r} は

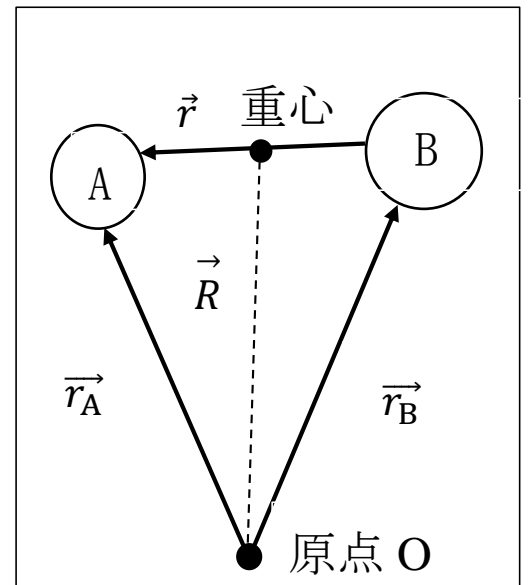
$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B} \quad \vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$$

A、B の位置ベクトルは

$$\vec{r}_A = \vec{R} + \frac{m_B \vec{r}}{m_A + m_B} \quad \vec{r}_B = \vec{R} - \frac{m_A \vec{r}}{m_A + m_B}$$

A、B の速度 v_A 、 v_B は

$$\vec{v}_A = (\vec{r}_A)' \quad \vec{v}_B = (\vec{r}_B)'$$



2つの運動エネルギー K は

$$K = \frac{1}{2} m_A \{ \vec{v}_A \}^2 + \frac{1}{2} m_B \{ \vec{v}_B \}^2 = \frac{1}{2} m_A \{ (\vec{r}_A)' \}^2 + \frac{1}{2} m_B \{ (\vec{r}_B)' \}^2$$

$$K = \frac{1}{2} \left[m_A \left\{ (\vec{R})' + \frac{m_B (\vec{r})'}{m_A + m_B} \right\}^2 + m_B \left\{ (\vec{R})' - \frac{m_A (\vec{r})'}{m_A + m_B} \right\}^2 \right]$$

$$K = \frac{1}{2} (m_A + m_B) \{ (\vec{R})' \}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \{ (\vec{r})' \}^2$$

こうすることで重心の運動の運動エネルギー(第1項)と相対運動の運動エネルギー(第2項)に分解することが出来ました。重心の項の質量は $m_A + m_B$ です。一方、相対運動の項の質量に当たるのが $m_A m_B / m_A + m_B$ でありこれを換算質量と言います。一般に2個の粒子の相対運動を考える時は質量が換算質量である1個の粒子の運動に置き換えることができます。

<A と B の相対速度の速さの期待値>

このように考えることで、前で取り上げた V_{BA} つまり「全ての A と B の相対速度の速さの期待値」とは質量が $m_{AMB}/(m_A + m_B)$ である分子の速さの期待値と置き換えることができます。ではそもそも気体分子 1 個の速さの期待値とはどれぐらいなのでしょう。計算してみましょう。速さの確率関数(マクスウェル・ボルツマン分布曲線の関数を $f(v)$ とすると(速さが v_1 である確率が $f(v_1)$ であるということ)求めるもの V_{BA} は…

$$V_{BA} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

具体的に $f(v)$ を入れて計算すると…

$$V_{BA} = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right) v dv$$

これを計算すると

$$V_{AB} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

となります。ちなみに k_B はボルツマン定数、 m は原子 1 個あたりの質量です。ということで全ての A と B の相対速度の速さの期待値とは上の値の質量を換算質量で置き換えたものとなります。以上より衝突頻度は…

$$Z = (r_A + r_B)^2 \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} n_A n_B$$

4. 活性化エネルギーと衝突について

では、お互いに加わるエネルギーとは何なのでしょう。これは先ほど出てきた相対運動の運動エネルギーであるように見えるが、そう簡単ではありません。まず、下図を見てください。これは A と B とが衝突したときの図です。力は球の中心方向にしか伝わらないので中心方法(x 方向)とそれに対応する方向(y 方向)に分解して考えなければなりません。 \vec{v}_{BA} と \vec{v}_{BAx} のなす角を θ 、それぞれの大きさを V 、 V_x とすると

$$V_x = V \cos \theta$$

という式を満たします。中心方向にかかる(運動)エネルギー ε_x は \vec{v}_{BAx}

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} \mu V_x^2 = \frac{1}{2} \mu (V \cos \theta)^2$$

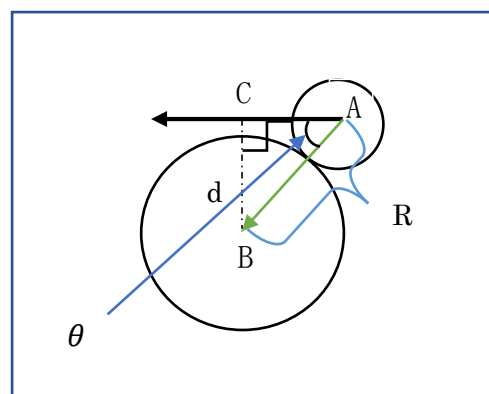
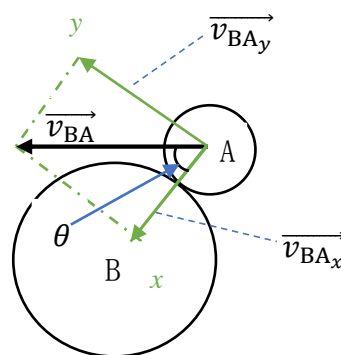
となる。ここでまた右下の図(四角の中)を見てください。

右下図の R は $r_A + r_B$ です。 d は衝突頻度を求める時に出てきた、「AB の相対速度ベクトルと B の中心との最短距離」です。ここから $\sin \theta$ を求めることができます。

$$\sin \theta = \frac{d}{R}$$

ここから $\cos \theta$ を求めて先の式に代入すると

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} \mu V^2 \left(1 - \frac{d^2}{R^2} \right)$$



ここで x 、 y 方向に分解する前の全相対運動における (運動)
エネルギーを ε とすると

$$\varepsilon_x = \varepsilon \left(1 - \frac{d^2}{R^2} \right)$$

ここで分子 1 組あたりの活性化エネルギーを ε_0 とするとこのとき反応する条件は $\varepsilon_x \geq \varepsilon_0$ です。

そもそも $\varepsilon_x \leq \varepsilon$ なので ($\cos \theta \leq 1$ より) $\varepsilon < \varepsilon_0$ の時は反応しません。……………※

では $\varepsilon_0 \leq \varepsilon$ に限って考えていきましょう。反応の条件は $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_x$ より

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon \left(1 - \frac{d^2}{R^2} \right)$$

より、次のように書けます。

$$d \leq R \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}}$$

ここから d の値が上の式を満たして入れば反応する、つまり衝突領域の円筒を考えた時と同じように考えると半径が $r_A + r_B$ 高さ v の円筒に入って入れば衝突、さらに半径が r_m (r_m とは直前の不等式の右辺の値こと)、高さ v の円筒内に入って入れば反応する、ということです。

以上より単位時間あたりに衝突し、かつ反応する分子の個数 (つまりこれが反応速度) は衝突頻度の式の $(r_A + r_B)^2 \pi$ つまり円筒の底面の円の面積に当たる部分を半径 r_m の円の面積に置き換えたものです。ここで厄介なのが ε です。 ε は速さ v と同様、分子 1 個ずつ異なります。つまりまた期待値を求めなくてはなりません。ここで少し話を戻しましょう。

衝突頻度は期待値や積分を使って計算する時、 $Z = (r_A + r_B)^2 \pi \times V_{AB} \times n_B \times n_A$ と書いていました。だから $(r_A + r_B)^2 \pi$ を $r_m^2 \pi$ とおいて速さ 0 から無限までで積分すれば良いように見えますが 1 ページ前の※にもある通りエネルギー ε には制限があります。この $\varepsilon(\varepsilon_0)$ を速さに置き換えて…とやっていくと面倒になるのでいっそのこと全ての速さをエネルギー ε で表して ε_0 から無限までで積分する方が楽です。ということで v を ε で置換して (質量が換算質量になることに注意して)

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \varepsilon \quad dv = \frac{1}{\mu v} d\varepsilon$$

これより、置換積分をすると

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \underbrace{\pi R^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right)}_{r_m^2 \pi \text{ の値}} \underbrace{4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{\frac{1}{2} \mu v^2}{k_B T} \right) v \frac{1}{\mu v}}_{AB \text{ の相対速度の期待値}} n_A n_B d\varepsilon$$

このうちの v を ε で書き換えて整理すると

$$2\pi^2 \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} R^2 \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \sqrt{\varepsilon} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) d\varepsilon$$

この式を解くと

$$\pi R^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right)$$

これに AB の濃度 n_A 、 n_B をかけたものが反応速度です。つまり二次反応の反応速度は $k n_A n_B$ なので、今まで反応速度定数 k として扱っていた部分が上の式になります。部誌でもアレニウスの式

と言うものを使って活性化エネルギー ϵ_0 を求めていましたがこの式と比べてみると定数として扱っていた A は実際は温度 T の関数と言うことになります。

5. 最後に

以上が二次反応における反応速度です。ただし、気体同士の反応を扱っているので液体、固体の反応を考えると別の議論が必要となります。そのようなものも含めて反応速度論の話は幅広く展開されているのでぜひ触れてみてください。