1 次反応の反応速度と半減期 (τ)

2006 年 8 月 7 日

反応速度

1 次反応

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$$

の反応速度 v は、その時刻 (t) に於ける反応物の濃度 [A] に比例する。よって、

$$v = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k\mathrm{[A]} \quad \text{より、} \frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{[A]}} = -k\mathrm{d}t$$

と記述することができる。ここで、k は反応速度定数と呼ばれる定数であり、反応の種類と温度によって一律に決まる。

この関係式の両辺を積分する。即ち、

$$\int \frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{[A]}} = -\int \mathrm{kd}t$$

とすると、この結果は

$$\ln\mathrm{[A]} = -kt + \mathrm{C}(\text{積分定数})$$

となる。よって、ある時刻 t に於ける反応物の濃度 [A] と時間との関係は、

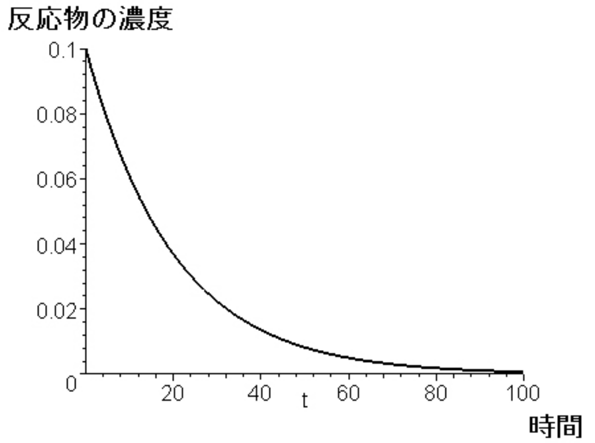
$$\mathrm{[A]} = \mathrm{[A]_0 e}^{-kt}$$

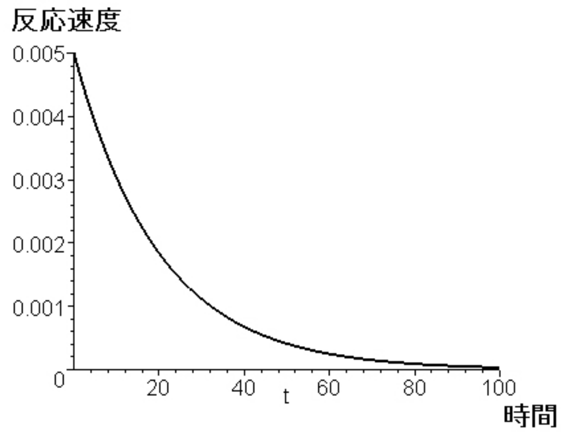
となる。尚、$\mathrm{[A]_0}$ は A の初濃度である。

従って、ある時刻 t に於けるこの反応の反応速度は

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k\mathrm{[A]} = k\mathrm{[A]_0 e}^{-kt}$$

と記述でき、これらの関係 ($\mathrm{[A]_0}$=0.1 及び k=0.05 とする) をグラフにする (数式処理システム Maple で処理) と次のようになる。





半減期 (τ)

半減期 (τ) とは、濃度が半減する迄に要する時間をいい、1 次反応では一定値となる。よって、

$$\frac{[\mathrm{A}]_0}{2} \ = \ [\mathrm{A}]_0 e^{-k\tau}$$

であるから、

$$-\ln 2 \ = \ -k\tau \quad \therefore \tau \ = \ \frac{\ln 2}{k} \ = \ \frac{2.30 \log_{10} 2}{k}$$

【注意】ln は、自然対数 (底が e の対数) を意味する。自然対数と常用対数の関係は

$$\ln N \ = \ \log_e N \ = \ \frac{\log_{10} N}{\log_{10} e} \ = \ 2.303 \cdots \times \log_{10} N$$

である。

1 次反応の代表例が放射性同位体の壊変である。自然界に存在する炭素原子には、$^{12}\mathrm{C}$ と $^{13}\mathrm{C}$ が安定同位体として存在するが、他に放射性同位体 $^{14}\mathrm{C}$ がごく微量存在する。$^{14}\mathrm{C}$ は、宇宙線により絶えず生成するが、次の反応によって β 線 (原子核から放射される高エネルギーの電子線) を出しながら $^{14}\mathrm{N}$ に変化している。この反応は $^{14}\mathrm{C}$ に固有の 1 次反応で、外的要因には影響されない。

$$^{14}\mathrm{C} \ \longrightarrow \ ^{14}\mathrm{N} \ + \ \beta \qquad \text{(注 : 原子核内の反応である)}$$

$^{14}\mathrm{C}$ の半減期 (τ) は、5730 年である。半減期 (τ) が分かれば、次式より反応速度定数が求まる。

$$k \ = \ \frac{\ln 2}{\tau}$$

$^{14}\mathrm{C}$ は、年代測定に応用されている。地球の大気中の二酸化炭素が一定であれば、そこに含まれる $^{14}\mathrm{C}$ の濃度も一定である。例えば、樹木は光合成により、$^{14}\mathrm{C}$ も取り込むが、その生命活動を停止すると $^{14}\mathrm{C}$ を取り込まなくなり、その後はこの樹木中に含まれる $^{14}\mathrm{C}$ は壊変により減少していくことになるから、逆に伐採された樹木中の $^{14}\mathrm{C}$ の濃度 (全炭素量に対する $^{14}\mathrm{C}$ の割合) を求めることで、この樹木が生命活動を営んでいた年代が測定できることになる。例えば、ある木片中の $^{14}\mathrm{C}$ の濃度が 10 分の 1 程度に減少していたとすると、

$$k \ = \ \frac{\ln 2}{5730}$$

$$[^{14}\mathrm{C}] \ = \ [^{14}\mathrm{C}]_0 \mathrm{e}^{-kt} \quad \therefore \frac{1}{10} \ = \ \mathrm{e}^{-kt}$$

以上より、

$$\frac{1}{10} \ = \ \mathrm{e}^{-\frac{\ln 2}{5730}t} \quad \text{よって、} -\ln 10 \ = \ -\frac{\ln 2}{5730}t \quad \therefore t \ = \ 1.9 \times 10^4 \text{ 年}$$

となり、この木片は約 2 万年前のものと推定されることになる。