

オゾンの反応(4) 反応速度定数

関西オゾン技術研究会

www.k-ozone.org/

気相

オゾンの酸化力は強いが、反応速度は化合物の種類により大きく異なる。図1と表1に低級飽和炭化水素であるメタン、エタン、プロパンおよびブタンとオゾンの気相反応速度定数を示した。4種の不飽和化合物の測定に大差はなく、 10^{-23} molecule/cm³程度である。これに対して、酸素原子とOHラジカルとの速度定数は桁違いに大きいことがわかる。

気相の二次反応速度定数の単位は、cm³/molecule/secの単位で表すのが普通である。濃度の単位は1cm³中の分子(原子) molecule/cm³であり、10 ppm(容積)であれば、標準状態(0°C、1気圧)で 2.67×10^{14} molecule/cm³になる。

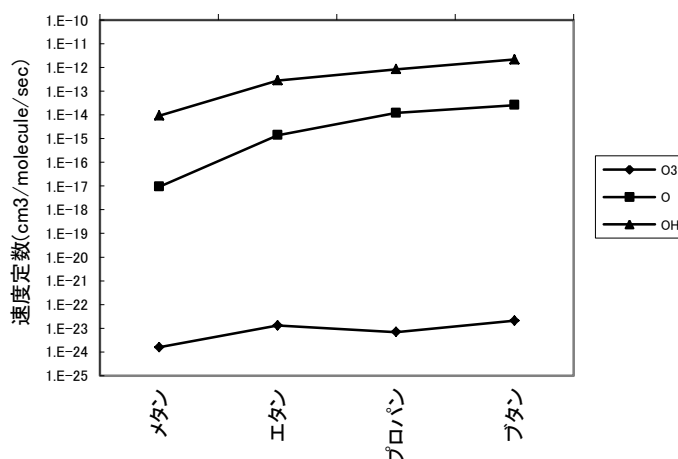


図1 低級飽和炭化水素とオゾン，酸素原子およびOHラジカルとの気相における速度定数

オゾン濃度が10ppmに保たれている状態での半減期を計算する。速度定数が低級飽和の代表として 10^{-23} molecule/cm³の場合を計算すると約8年になる。事実上オゾンは低級の飽和化合物とは反応しないと考えられる。

図2は不飽和化合物との速度定数である。オゾンとの反応速度は、飽和化合物と比べて5~6桁大きいことがわかる。半減期は40ないし4秒になり、反応すると考えることができる。

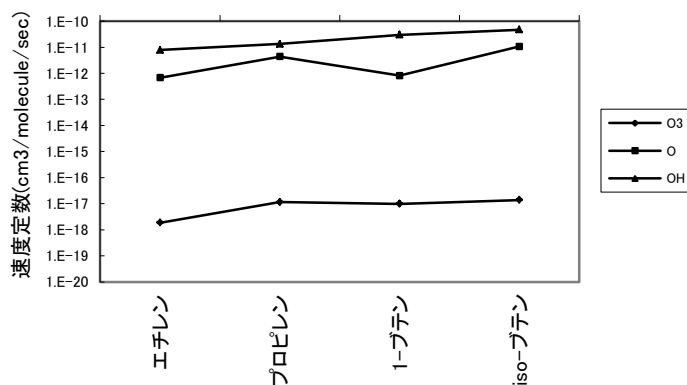


図 2 低級不飽和炭化水素とオゾン，酸素原子および OH ラジカルとの速度定数

表 1 速度定数 (298K)

化合物	速度定数		
	O ₃	O	OH
メタン	1.57 × 10 ⁻²⁴	9.34 × 10 ⁻¹⁸	9.2 × 10 ⁻¹⁵
エタン	1.30 × 10 ⁻²³	1.38 × 10 ⁻¹⁵	2.81 × 10 ⁻¹³
プロパン	6.86 × 10 ⁻²⁴	1.2 × 10 ⁻¹⁴	8.4 × 10 ⁻¹³
ブタン	2.06 × 10 ⁻²³	2.57 × 10 ⁻¹⁴	2.16 × 10 ⁻¹²
エチレン	1.87 × 10 ⁻¹⁸	6.81 × 10 ⁻¹³	7.77 × 10 ⁻¹²
プロピレン	1.15 × 10 ⁻¹⁷	4.35 × 10 ⁻¹²	1.33 × 10 ⁻¹¹
1-ブテン	9.8 × 10 ⁻¹⁸	8.19 × 10 ⁻¹³	3.01 × 10 ⁻¹¹
iso-ブテン	1.38 × 10 ⁻¹⁷	1.07 × 10 ⁻¹¹	4.7 × 10 ⁻¹¹
モノクロエチレン	2.46 × 10 ⁻¹⁹	1.4 × 10 ⁻¹³	2.2 × 10 ⁻¹⁰
トリクロエチレン	<5.0 × 10 ⁻²⁰	9.8 × 10 ⁻¹⁴	2.2 × 10 ⁻¹²
テトラクロエチレン	<1.0 × 10 ⁻²¹	5.99 × 10 ⁻¹⁴	1.72 × 10 ⁻¹³

NIST Chemical Kinetic Database より

水溶液

水溶液中での反応速度定数を紹介する。水溶液の濃度は、1L 中のモル数、mol/L で表し、
 虹速度定数の単位は、L/mol/sec になる。気相の molecule は分子数、水中の mol はモル数
 である。なお、1 モルの分子数はアボガドロ数 6.023×10^{23} 分子である。

表2 オゾンおよびOHラジカルと化合物の水中での反応速度定数

	化合物	オゾンとの速度定数 L/mol/sec	備考 (オゾン)	OHとの速度定数 L/mol/sec
不飽和	オレイン酸 (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	1×10 ⁶		
	リノール酸 (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	1×10 ⁶		
芳香族	ベンゼン	2	pH : 1.7~3	7.9×10 ⁹
	フェノール	1.3×10 ³	t-BuOH 共存, pH2-6, pKa=9.9 から計算	6.6×10 ⁹
	フェノール(陰イオン)	1.4×10 ⁹	t-BuOH 共存, pH2-6, pKa=9.9 から計算	
	pH 依存性			
	1.5	8.9×10 ²		
	2.7	2.1×10 ³		
	3.7	4.4×10 ³		
	5.2	2.9×10 ⁴		
	安息香酸(陰イオン)	1.2	t-BuOH 共存, pH5	5×10 ⁹
	安息香酸			1.8×10 ⁹
アルコール	メタノール	~2×10 ⁻²	pH2~5	8.3×10 ⁸
	エタノール			2.2×10 ⁹
	pH 依存性(1)			
	2.2	0.45		
	5.2	0.46		
	7.2	0.51		
	7.3	0.72		
	8.1	0.77		
	pH 依存性(2)		0.1mol/L 緩衝溶液	
	2.1	0.45		
	3.4	0.59		
	7.0	1.4		
	7.9	3.6		
	1-プロパノール	0.37	pH2	2.9×10 ⁹
2-プロパノール		0.1mol/L 緩衝溶液	1.6×10 ⁹	
pH 依存性				
2.2	1.9			
3.1	2.5			
5.9	2.8			
7.0	2.9			
1-ブタノール			4.2×10 ⁹	
pH 依存性		0.1mol/L 緩衝溶液		
2.1	0.6			
3.2	0.6			
5.9	0.7			
7.2	1.1	pH2.3		
tert-ブタノール	0.001		4.8×10 ⁸	

アルデヒド等	アセトアルデヒド	1.5	pH2	6.8×10^7
	プロピオンアルデヒド	2.5	pH2	2.2×10^9
	アセトン	3.2×10^{-2}	pH2	1.3×10^8
	ジエチルエーテル	2	pH2	2.9×10^9
カルボン酸	蟻酸	5	1mmol/L の PrOH 共存, pKa3.75 から計算	1.3×10^8
	蟻酸(陰イオン)	1×10^2		3.0×10^9
	酢酸	$\leq 3 \times 10^{-5}$	pKa4.75 から計算	1.5×10^7
	酢酸(陰イオン)	$\leq 3 \times 10^{-5}$		7.4×10^7
	プロピオン酸 プロピオン酸(陰イオン)	$< 4 \times 10^{-4}$ 1×10^{-3}	pKa4.9 から計算	6.2×10^8 1.2×10^9
無機物	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeO}^{2+}$	8.2×10^5	pH0~2	3.2×10^8
	アンモニア	20	pH2~8	9.7×10^7
	亜硝酸イオン	3.7×10^5	10mmol/Lt·BuOH 共存	
	HCN	≤ 0.001	pKa9.2	6×10^7
	$\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$	2.6×10^3	CO_3^{3-} , t-BuOH 共存	8×10^9
	$\text{ClO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}^-$ $\text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$ $\text{ClO} + \text{OH}^-$	1.1×10^2 30	pH5~10 pH5~10	8.8×10^9

中山繁樹