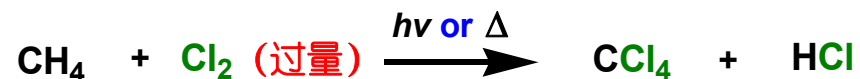
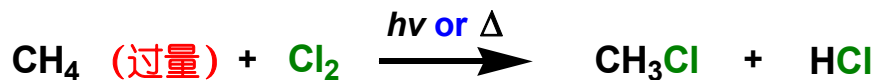
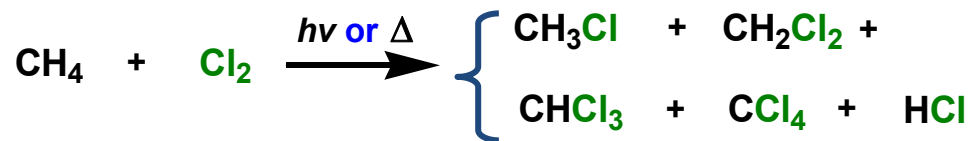




# 有机化学

## 甲烷的氯化反应

主讲教师：杨振平



## 事实:

- (1) 室温及暗处不反应, 室温但有光可反应;
- (2) 大于250℃可反应;
- (3) 用光引发反应, 吸收一个光子可产生几千个氯甲烷;
- (4) 有O<sub>2</sub>存在时反应延迟, 过后正常。延迟时间与O<sub>2</sub>量有关。

## 什么是反应机理？

反应机制-反应历程 ( Reaction Machanism) ?

反应机理是对反应过程的详细描述，应解释以下问题：

- 反应是如何开始的？
- 产物生成的合理途径？
- 经过了什么中间体？
- 反应条件起什么作用？
- 决速步骤是哪一步？
- 副产物是如何生成的？

## 研究反应机理的意义：

- 了解影响反应的各种因素，最大限度地提高反应的产率。
- 发现反应的一些规律，指导研究的深入。

## —— 自由基取代机理

机理需要解释的几个主要问题：

➤ 产物 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{HCl}$ 生成的合理途径？

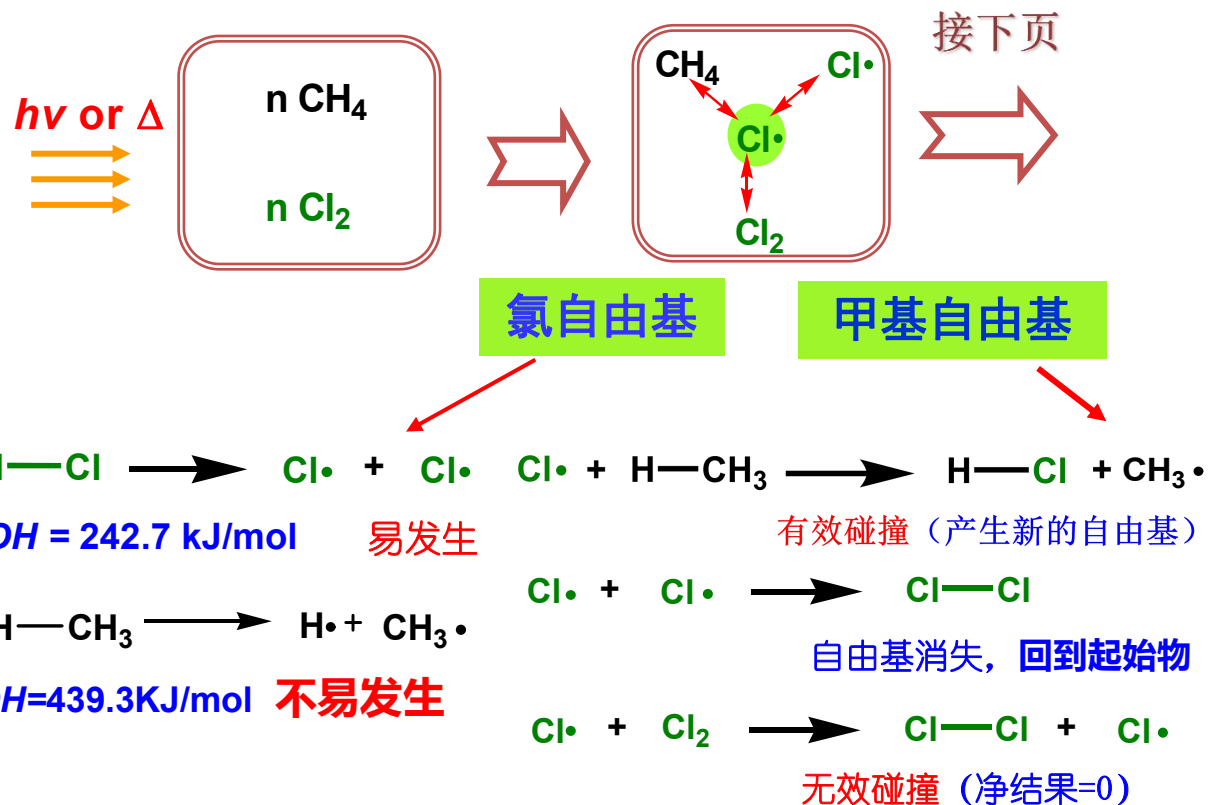


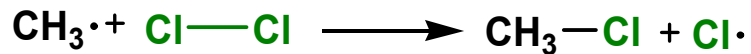
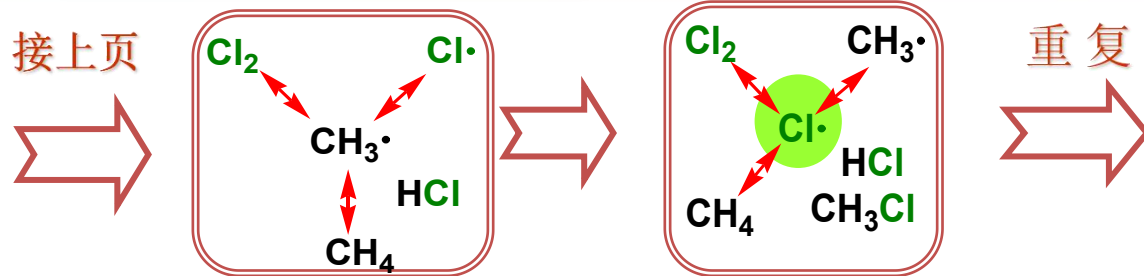
➤ 光或加热的作用？

➤ 反应的链现象（为何光照时，吸收一个光子可产生几千个  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ？）

➤ 有  $\text{O}_2$  时反应的延迟现象？

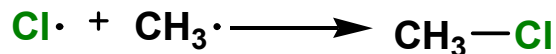
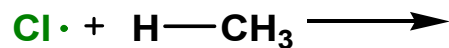
## 1. 甲烷的氯化反应过程分析



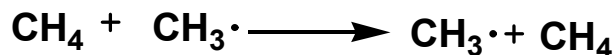


重复前面反应

有效碰撞 (产生  $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{Cl}\cdot$ )

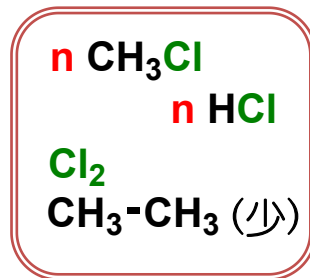
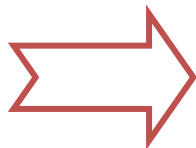
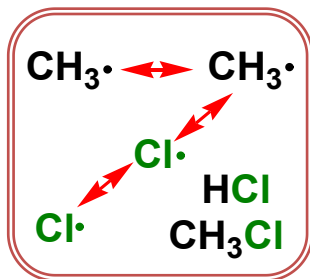
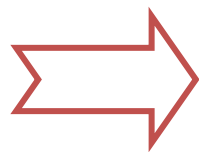


自由基消失, 反应终止



净结果=0

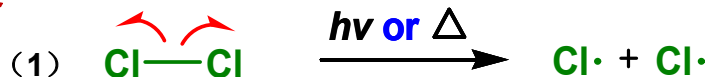
接上页



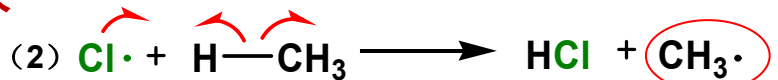
自由基完全消失，  
反应终止

## 2. 机理的表达

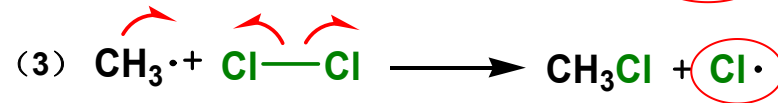
### Step 1 链引发



### Step 2 链增长

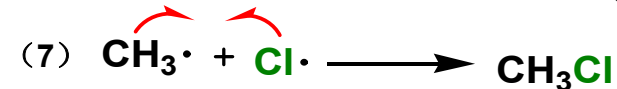
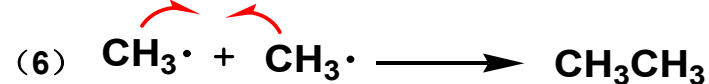
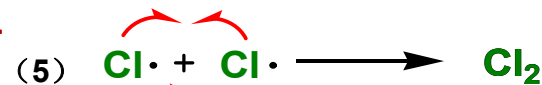


自由基  
中间体



第 (2)、(3) 步重复进行

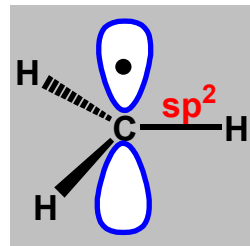
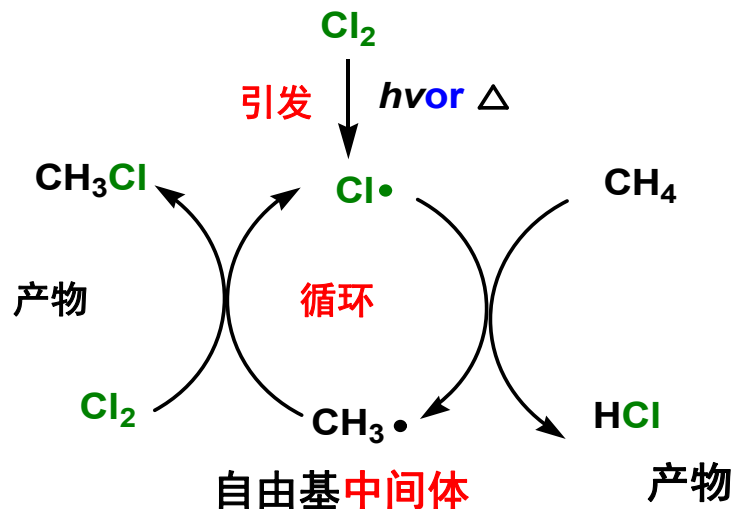
### Step 3 链终止



自由基链反应 (chain reaction)



## 3. 机理的循环表达式

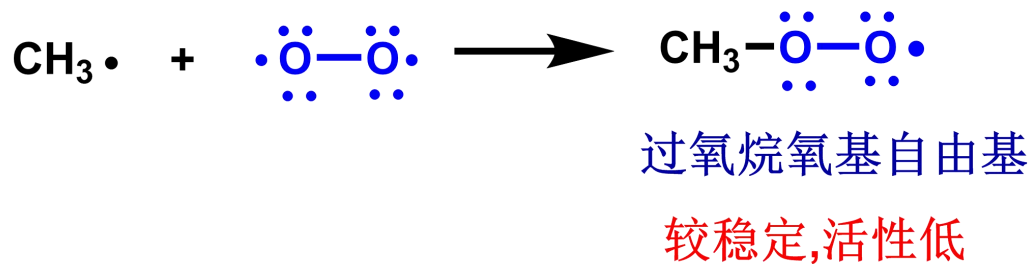
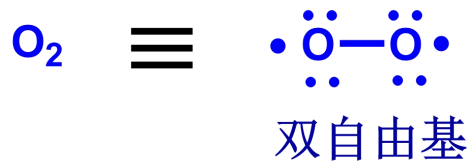


甲基自由基的结构

机理应解释的实验现象 { 产物的生成  
光或加热的作用  
链现象

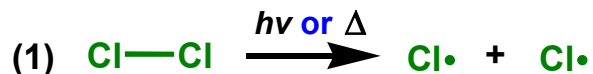
$\text{O}_2$  存在时有延迟现象?

## 4. O<sub>2</sub>存在时反应的延迟现象

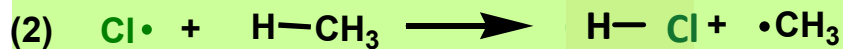


**O<sub>2</sub> : 自由基抑制剂**

## 5. 机理的决速步骤



决速步骤



$\Delta H$ (反应热)

+ 7.5 kJ/mol

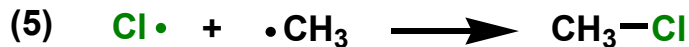
吸热



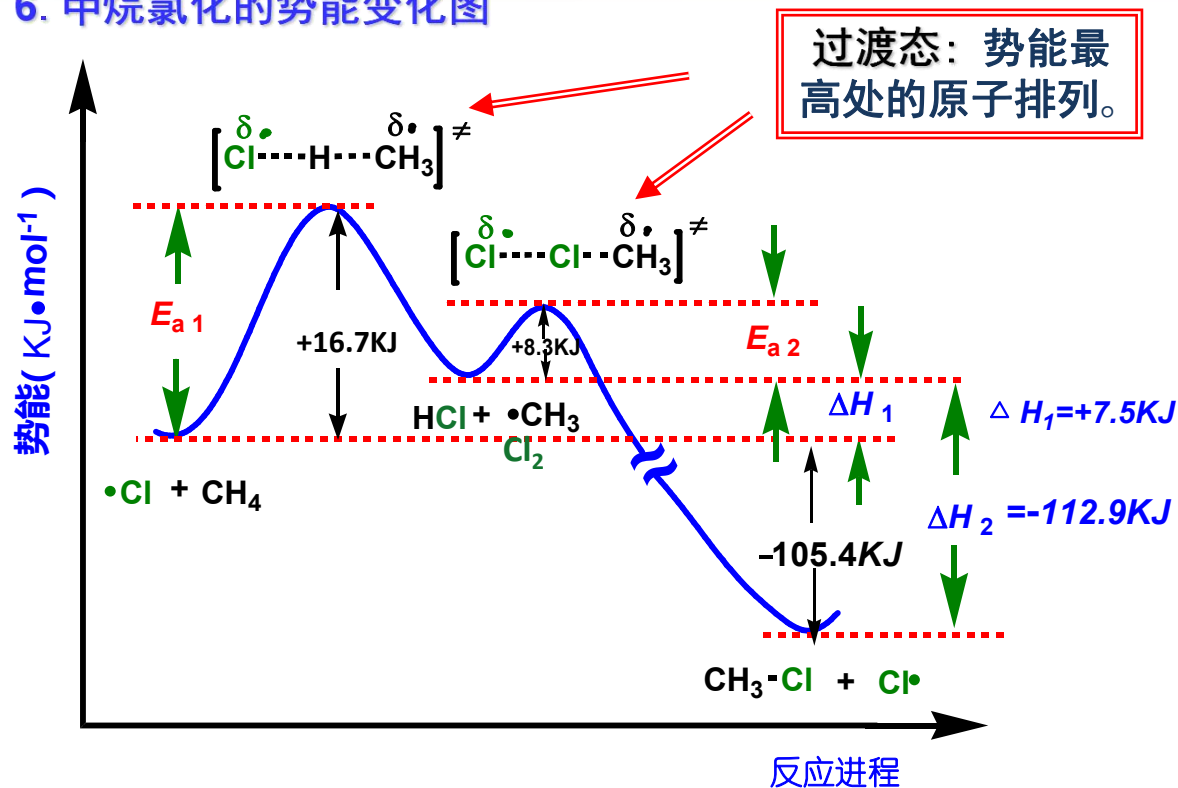
- 112.9 kJ/mol

放热

第(2), (3)步反应重复进行

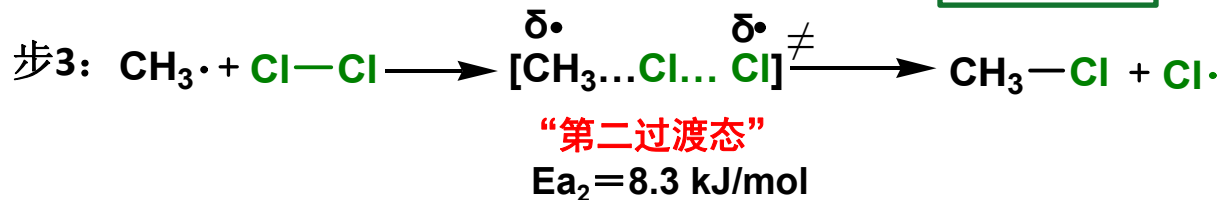
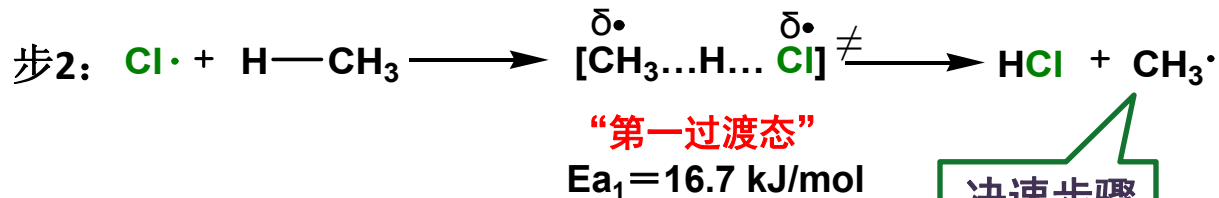


## 6. 甲烷氯化的势能变化图



$E_a$ : 活化能 (activation energy);  $\Delta H$ : 反应热

在化学反应中，反应物相互接近，总是先达到一势能最高点（**活化能**，相应结构称为**过渡态**），然后再转变为产物。



**过渡态**：反应物转变为产物的中间状态，（推测的）势能最高处的原子排列，寿命=0，无法测得。

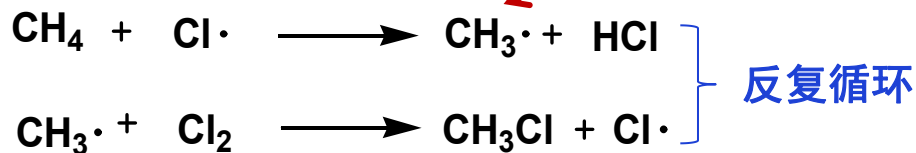
**中间体**：反应中生成的寿命较短的分子、离子或自由基，中间体一般很活泼，但可通过实验方法观察到。

## 自由基型的链反应

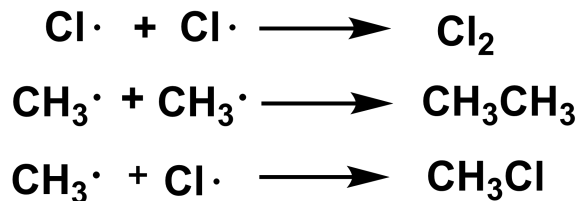
### Step 1 链引发



### Step 2 链增长



### Step 3 链终止





谢谢！