

Reakcja metanu z innymi fluorowcami

Zależność reaktywności fluorowców ($F_2 \gg Cl_2 > Br_2$) w reakcjach z metanem dobrze pokrywa się z obliczonymi wartościami sumarycznych entalpii reakcji (patrz Tab. 1). Z danych tych wynika, że fluorowanie jest procesem silnie egzotermicznym, chlorowanie umiarkowanie egzotermicznym, natomiast bromowanie cechuje się bardzo niewielkim efektem egzotermicznym. W przypadku jodu, (hipotetyczna) reakcja z metanem byłaby procesem endotermicznym, co oznacza konieczność dostarczenia energii do jej zajścia.

Tabela 1. Obliczone wartości entalpii (kJ/mol) dla reakcji metanu z fluorowcami.

Entalpia	Równanie reakcji	F	Cl	Br	I
ΔH_{2a}	$CH_4 \cdot + H \rightarrow \cdot CH_3 + HX$	-126	+8,3	+73	+141
ΔH_{2b}	$\cdot CH_3 + X_2 \rightarrow CH_3X + X \cdot$	-305	-113	-104	-87
ΔH_{sum}	$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$	-431	-105	-29	+58

Bardziej szczegółowy obraz mechanizmu tych reakcji uzyskujemy, analizując osobno entalpie poszczególnych etapów wzrostu łańcucha rodnikowego.

Kluczowy etap 2a, w którym powstaje rodnik alkilowy i który przesądza o szybkości całego procesu, tylko dla fluoru przebiega z wydzielaniem ciepła (jest egzotermiczny). W przypadku chloru, bromu i jodu etap ten jest endotermiczny, a więc wymaga dopływu energii.

Z kolei etap 2b, w którym tworzy się halogenoalkan i atom fluorowca, jest egzotermiczny dla wszystkich analizowanych fluorowców. W przypadku chlorowania i bromowania to właśnie ten etap dostarcza energii niezbędnej do podtrzymania wzrostu łańcucha reakcji. Natomiast dla jodu energia wydzielana w etapie 2b jest zbyt mała, aby umożliwić skuteczne propagowanie reakcji.

W reakcji z fluorem oba etapy są silnie egzotermiczne, co sprawia, że fluorowanie alkanów przebiega bardzo gwałtownie, nierzadko w sposób wybuchowy. Chlorowanie zachodzi znacznie spokojniej i szybciej niż bromowanie, co pozwala na jego praktyczne wykorzystanie w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Choć bromowanie jest znacznie wolniejsze, może być użyteczne w sytuacjach wymagających większej selektywności reakcji.

Dane zawarte w Tabeli 2 przedstawiają względne szybkości reakcji metanu z poszczególnymi fluorowcami w temperaturze 500 K oraz odpowiadające im wartości energii aktywacji dla etapu 2a.

Tabela 2. Wartości energii aktywacji (kJ/mol) oraz względne szybkości reakcji dla etapu 2a dla T=500K.

X	F	Cl	Br	I
E _{akt} (kJ/mol)	ok +5	ok. +16	ok. +69	ok. + 140
Szybkość x 10 ⁶	300 000	18 000	0,015	2 x 10 ⁹

Podsumowując termodynamikę i kinetykę procesu halogenowania metanu, spośród rozważanych reakcji tylko jego chlorowanie znajduje realne zastosowanie praktyczne - fluorowanie jest zbyt gwałtowne i trudne do kontrolowania, natomiast bromowanie jest zbyt powolne, by było efektywne w typowych warunkach reakcyjnych.

Podsumowanie:

Reaktywność fluorowców w halogenowaniu metanu maleje w kolejności: F₂ >> Cl₂ > Br₂, co odpowiada zmianom w entalpii reakcji. Na tej podstawie możemy stwierdzić, że:

- fluorowanie jest silnie egzotermiczne i bardzo gwałtowne – często przebiega w sposób trudny do kontrolowania,
- chlorowanie jest mniej egzotermiczne, ale przebiega szybko i jest praktycznie wykorzystywane,
- bromowanie zachodzi najwolniej, ponieważ kluczowy etap reakcji (oderwanie atomu wodoru) jest silnie endotermiczny, ale odznacza się większą selektywnością,
- jodowanie nie zachodzi spontanicznie – reakcja jest endotermiczna i nieefektywna.

Kluczowym etapem mechanizmu halogenowania jest oderwanie atomu wodoru z metanu i utworzenie rodnika metylowego (etap 2a). Tylko dla fluoru ten etap jest egzotermiczny, co tłumaczy jego skrajną reaktywność. W chlorowaniu i bromowaniu etap ten jest endotermiczny, ale następujący po nim etap (tworzenie produktu) rekompensuje energetycznie cały proces. Spośród

Termochemia i kinetyka reakcji S_r

wszystkich fluorowców tylko chlorowanie metanu ma praktyczne zastosowanie – jest dostatecznie szybkie, umiarkowanie egzotermiczne i możliwe do kontrolowania.