

8. Übungsblatt (zu bearbeiten bis 18.12.2008)

1. Theorie des Übergangszustands

Die Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + H$ ist eine der am besten untersuchten chemischen Elementarreaktionen und stellt beispielsweise den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem Reaktionssystem $H_2 + F_2 \rightarrow 2 HF$ dar, das für den chemischen HF-Laser bedeutsam ist. Darüber hinaus ist sie eine Modellreaktion, an der jeweils die besten Experimente und Theorien getestet wurden. Eine theoretisch berechnete Potentialhyperfläche wird durch die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter beschrieben (Frisch et al., Chem. Phys. Lett. 114 (1985) 1).

Parameter	F ... H _a -H _b	F	H ₂
R ₂ (F-H) / Å	1.602		
R ₁ (H-H) / Å	0.756		0.7417
ν ₁ / cm ⁻¹	4007.6		4395.2
ν ₂ / cm ⁻¹	397.9		
ν ₃ / cm ⁻¹	397.9		
ν ₄ / cm ⁻¹	(310.8)		
E [‡] / kJ mol ⁻¹	6.57		
M / amu	21.014	18.9984	2.016
I / amu Å ²	7.433		0.277
g _{elec}	4	4	1

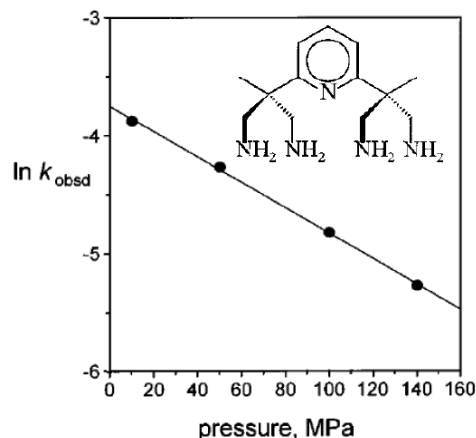
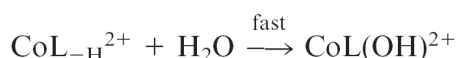
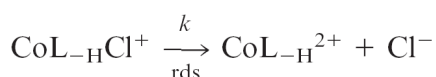
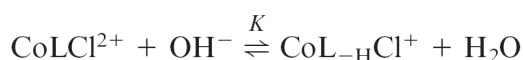
Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + F$ bei 300 K mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes explizit. Verwenden Sie dazu die in der Tabelle angegebenen Molekülparameter: R_i bezeichnet die Gleichgewichts-Kernabstände, ν_i die Frequenzen der Normalschwingungen, I die Trägheitsmomente und g_{elec} die Entartungen der elektronischen Grundzustände der beteiligten Spezies. E[‡] ist die Differenz der Nullpunktenergien von Eduktzustand und aktiviertem Komplex. ν₄ bezeichnet den kritischen Freiheitsgrad.

Hinweise: (i) Der Übergangszustand hat eine lineare Gleichgewichtskonformation. (ii) Beiträge von elektronisch angeregten Zuständen können vernachlässigt werden. (iii) Bei der Rotationszustandssumme des H₂-Moleküls ist ein statistischer Faktor von 2 zu berücksichtigen (2 nicht unterscheidbare H-Atome).

Vergleichen Sie abschließend mit dem experimentellen Wert: $k_{\text{exp}} = 2 \cdot 10^{11} \exp(-800 \text{ K/T}) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Homann et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 585).

2. Aktivierungsvolumen

a) Die Hydrolyse des oktaedrischen Co(III)-Komplexes $[\text{CoLCl}]^{2+}$ in alkalischer wässriger Lösung erfolgt nach dem Mechanismus:



wobei L der abgebildete fünfzählige Ligand ist. (Das Symbol L_{-H} bezeichnet den Liganden L, der an einer der vier primären Aminogruppen einfach deprotoniert ist.)

Zur Bestimmung des molaren Standardaktivierungsvolumens ΔV^{\ddagger} wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck bei einer Temperatur von 308 K untersucht. Ermitteln Sie ΔV^{\ddagger} mit Hilfe der Werte aus dem angegebenen Diagramm $\ln(k_{\text{obsd}}/s^{-1})$ vs. p/MPa und diskutieren Sie das Vorzeichen des Aktivierungsvolumens!

b) Die molare Standardaktivierungsentropie der Reaktion wurde durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur bestimmt und beträgt $\Delta S^{\ddagger} = +151 \pm 15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Diskutieren Sie, warum dieser Befund die Annahme stützt, dass der mittlere der oben genannten Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend ist.

Literatur: T. Poth, H. Paulus, H. Elias, R. van Eldik, A. Grohmann, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 643.

3. Aktivierungsenthalpie und -entropie

Die Geschwindigkeitskonstante der Gasphasenreaktion $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$, die annähernd die Hälfte des stratosphärischen Ozonabbaus verursacht [1], wurde als Funktion der Temperatur gemessen. Bestimmen Sie mit Hilfe einer geeigneten Auftragung die molare Standardaktivierungsenthalpie ΔH^{\ddagger} sowie die molare Standardaktivierungsentropie ΔS^{\ddagger} , diskutieren Sie die Ergebnisse und stellen Sie Vermutungen über die Struktur des aktivierten Komplexes auf!

Hinweise: Benutzen Sie die Werte für T und k aus der ersten bzw. letzten Spalte der Tabelle [2] und beachten Sie die Einheiten (der erste Wert in der letzten Spalte entspricht z.B. $1.29 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Rechnen Sie die Werte für k zunächst in die Einheit $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ um. Vernachlässigen Sie in der Auftragung die Werte von k für $T < 253 \text{ K}$, da diese offenbar mit starken Messfehlern behaftet sind.

$T(\text{K})$	No. of expts.	$[\text{O}_2]^a$ (10^{15})	$[\text{CH}_3\text{OH}]^a$ (10^{14})	$[\text{Cl}_2]^a$ (10^{13})	$[\text{O}_3]^a$ (10^{15})	p_t^b (Torr)	v (cm/s)	k^d (10^{-15})
233	9	1.00–1.04	0.93–1.09	3.9–4.2	0.40–2.1	1.58–1.85	207–219	1.29 ± 0.30
238	10	0.97–1.12	0.97–1.13	3.4–4.8	0.70–2.6	1.87–2.15	191–243	1.25 ± 0.30
243	8	1.00–1.16	0.93–1.05	3.6–4.6	0.80–2.8	1.87–2.08	190–230	1.41 ± 0.24
253	7	1.08–1.31	1.01–1.13	4.1–4.6	0.75–2.9	1.68–2.20	160–210	1.22 ± 0.16
265	8	0.81–0.92	0.93–1.24	3.9–4.6	0.90–2.8	2.00–2.60	170–220	1.46 ± 0.30
280	8	0.85–1.31	0.78–1.05	3.8–4.3	0.90–2.7	1.90–2.25	150–215	1.57 ± 0.18
298	8	0.89–1.47	1.36–1.74	4.6–7.7	1.00–2.5	2.60–3.10	170–196	1.86 ± 0.30
298 ^c	7	1.00–1.52	1.10–1.44	3.1–6.8	0.45–3.0	1.60–2.10	165–235	1.90 ± 0.30
320	7	1.39–1.47	1.16–1.94	2.2–4.3	0.70–2.0	1.85–3.00	152–192	2.05 ± 0.26
343	7	1.00–1.52	1.10–1.52	3.1–6.8	0.80–2.0	2.00–2.80	140–200	2.50 ± 0.40
350	7	1.08–1.39	0.97–1.55	3.1–4.1	0.50–2.4	2.00–2.50	160–200	2.31 ± 0.26
360	10	0.81–1.16	1.16–1.74	3.8–4.6	0.50–2.3	1.80–2.40	157–172	3.02 ± 0.54
365	6	0.85–1.00	1.01–1.40	3.8–4.2	0.55–2.6	1.80–2.35	163–209	2.96 ± 0.38
380	7	0.93–1.12	0.89–0.97	4.2–4.3	1.00–2.1	1.80–1.92	210–212	3.10 ± 0.38
400	7	0.85–0.93	0.82–0.93	4.1–4.7	0.90–2.0	1.76–1.82	200–215	3.20 ± 0.28

^a Concentrations in units of molecule cm^{-3} .

^b Total pressure in the gas cell.

^c Errors are standard deviation from linear least-square fit of K vs $[\text{O}_3]$.

^d Reaction rate constants in units of cm^3/s .

^e Data from Ref. 1.

Literatur: [1] P. O. Wennberg et al., Science 266 (1994) 398.
[2] X. Wang et al., J. Chem. Phys. 88 (1988) 896.