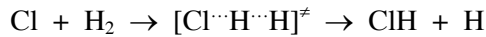


9. Übungsblatt (zu bearbeiten bis 08.01.2009)

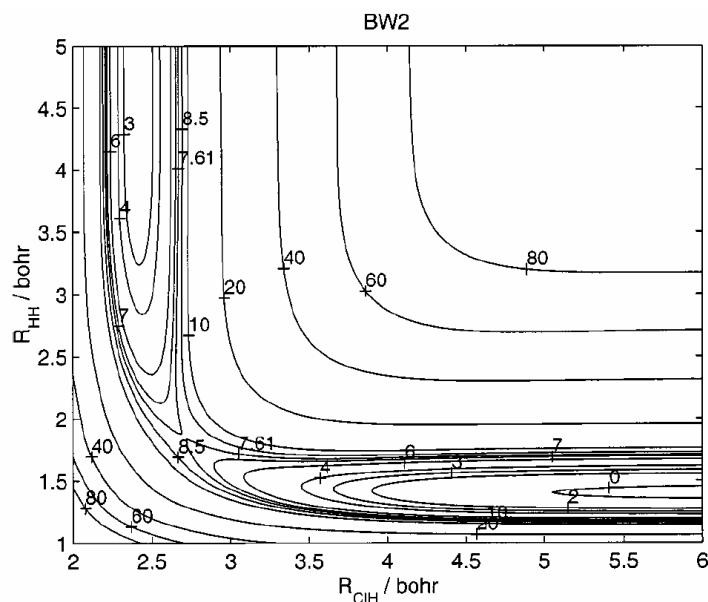
1. Theorie des Übergangszustands II

Schätzen Sie mit Hilfe der Eyring-Gleichung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



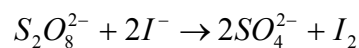
ab, die einen Kettenfortpflanzungsschritt in der Chlorknallgas-Reaktion darstellt! Machen Sie dazu mit Hilfe der unten abgebildeten Potentialfläche sinnvolle Annahmen über die Aktivierungsenergie (genauer Wert: 8.14 kcal/mol) und über die Struktur des (linearen) Übergangszustands. Vernachlässigen Sie Beiträge der Molekülschwingungen zu den Zustandssummen!

Hinweis zur Abbildung: Das Konturdiagramm zeigt die potentielle Energie (in kcal/mol) als Funktion der Abstände R_{HH} und R_{ClH} (in Einheiten des Bohrschen Radius, $a_0 = 52.9$ pm) für eine lineare Geometrie $\text{Cl}\cdots\text{H}\cdots\text{H}$. (Literatur: W. Bian, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 112 (2000) 220.)



2. Reaktionen in Lösung: Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsrate (Primärer Salzeffekt)

Die Kinetik der Redoxreaktion zwischen Kaliumperoxodisulfat und Kaliumiodid in wässriger Lösung:



wurde mittels der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten untersucht. Dabei wurde insbesondere die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke ermittelt (siehe Tabelle). Die Ionenstärke wurde durch Zusatz wechselnder Mengen KNO_3 und K_2SO_4 eingestellt.

- Bestätigen Sie mit Hilfe einer geeigneten Auftragung das Vorliegen eines primären Salzeffekts und bestimmen Sie den Wert der Konstante A im Debye-Hückel-Grenzgesetz sowie den Grenzwert k_{id} der Geschwindigkeitskonstante im Fall unendlicher Verdünnung, d.h. verschwindender Ionenstärke!
- Erklären Sie, wieso die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Ionenstärke anwächst. Welches Verhalten erwarten Sie bei Reaktionen zwischen Ionen mit *ungleichnamigen* Ladungen?

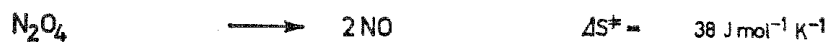
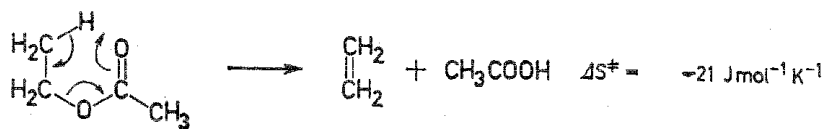
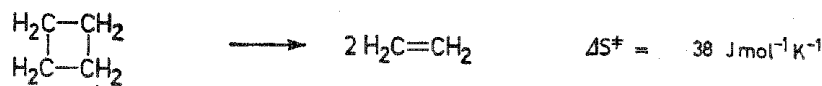
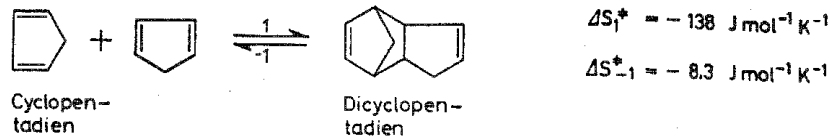
Ionenstärke I in $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.17167	0.15083	0.14042	0.10917	0.07792
k_{exp} in $10^{-3} \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	2.87	2.68	2.59	2.49	2.18

3. Reaktionen in Lösung: Lösungsmittelleffekte

Bei einer nukleophilen Substitutionsreaktion an einem asymmetrisch substituierten (chiralen) C-Atom wurde in einem wenig polaren Lösungsmittel eine negative Aktivierungsentropie und ein negatives Aktivierungsvolumen gemessen ($\Delta S^{\ddagger} < 0$, $\Delta V^{\ddagger} < 0$). Wurde die Reaktion dagegen in einem stark polaren Lösungsmittel durchgeführt, waren beide Größen positiv ($\Delta S^{\ddagger} > 0$, $\Delta V^{\ddagger} > 0$). Erklären Sie die Befunde und geben Sie an, in welchem Fall Sie Racemisierung erwarten.

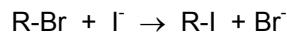
4. Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen I

Diskutieren Sie anhand der folgenden Elementarreaktionen den Einfluss der Struktur bzw. Molekularität auf die Aktivierungsentropie!



5. Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen II

Für den bimolekularen Austausch von Brom in Bromalkanen durch Iodid in Aceton als Lösungsmittel



wurden in Abhängigkeit von der Struktur der Alkylreste die in der Tabelle aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsparameter gefunden ($T = 298 \text{ K}$). Diskutieren Sie, in welcher Weise elektronische und sterische Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen und inwiefern sich diese Einflüsse in der Größe der Aktivierungsparameter widerspiegeln!

R	k in $10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	E_A in kJ mol^{-1}	ΔS^{\ddagger} in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CH_3	25000	68,2	-33
CH_3CH_2	166	76,7	-42
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	137	86,6	-46
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1,3	86,0	-59
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	0,002	100,5	-59

6. Kinetik unterm Weihnachtsbaum

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einer Flamme verläuft nach einem sehr komplexen Mechanismus unter Beteiligung radikalischer Zwischenprodukte. Trotzdem brennt eine Kerze mit einer einfachen Reaktionsordnung ab. Welche Ordnung liegt näherungsweise vor? Begründen Sie Ihre Antwort, indem Sie die wichtigsten an dem Vorgang beteiligten Transportprozesse diskutieren! Führen Sie zur Bestimmung der Reaktionsordnung gegebenenfalls ein geeignetes Experiment durch!

Wir wünschen allen Teilnehmern der Vorlesung und Übung ein
frohes Weihnachtsfest und ein glückliches neues Jahr!

