

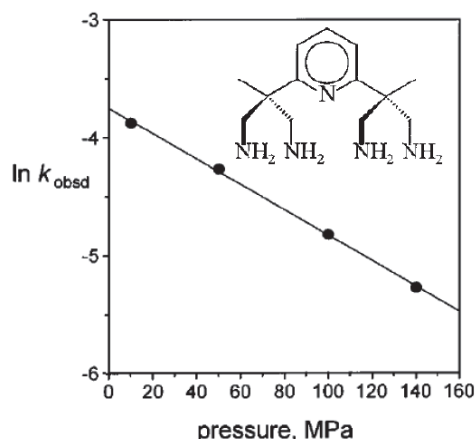
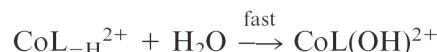
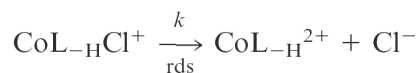
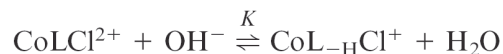
Übungsblatt 8 (zu bearbeiten bis 07.06.2013)**Aufgabe 25: Aktivierungsvolumen**

a) Die Hydrolyse des oktaedrischen Co(III)-Komplexes $[\text{CoLCl}]^{2+}$ in alkalischer wässriger Lösung erfolgt nach dem nebenstehenden 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 $\ln(k_{\text{obsd}}/\text{s}^{-1})$ 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.

**Aufgabe 26: 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_i^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.