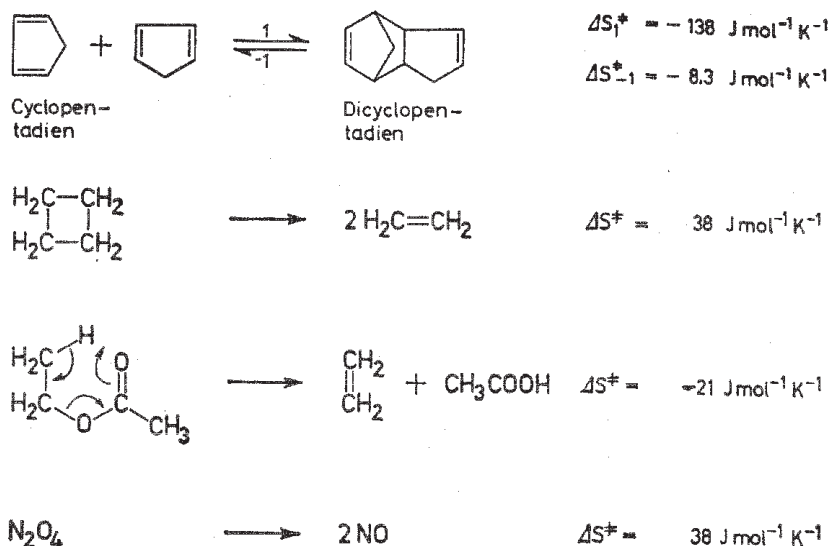
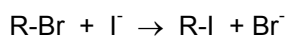


**Übungsblatt 9** (zu bearbeiten bis 21.06.2013)**Aufgabe 27: Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen I**

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

**Aufgabe 28: Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen II**

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

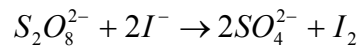


wurden in Abhängigkeit von der Struktur der Alkylreste die in der Tabelle aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsparameter gefunden ( $T = 298 \text{ K}$ ). Diskutieren Sie, in welcher Weise elektronische und sterische Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen und inwiefern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

R	$k$ in $10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A$ in $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CH <sub>3</sub>	25000	68,2	-33
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	166	76,7	-42
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	137	86,6	-46
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	1,3	86,0	-59
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	0,002	100,5	-59

### Aufgabe 29: 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.

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

- 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?

### Aufgabe 30: 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.