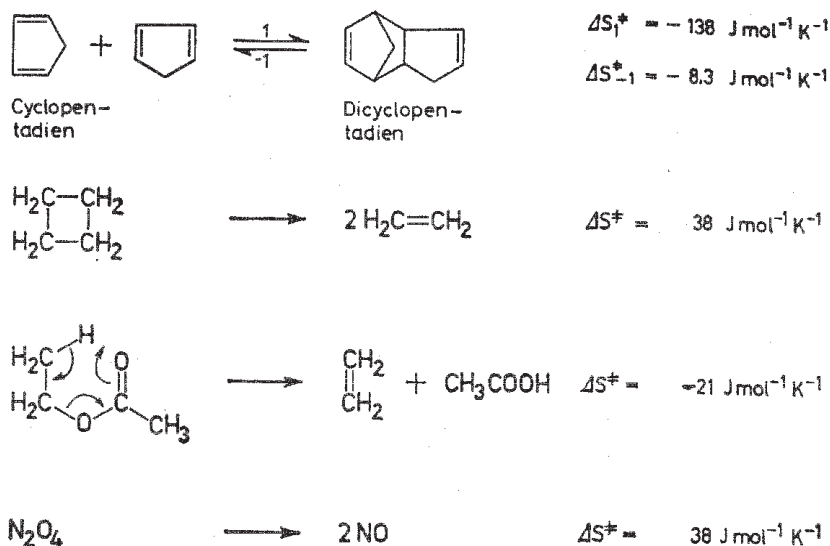
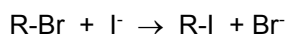


Übungsblatt 9 (zu bearbeiten bis 09.01.2017)**Aufgabe 27: Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen I**

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:

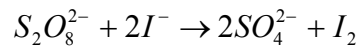


wurden in Abhängigkeit von der Struktur der Alkylreste die in der Tabelle aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsparameter gefunden ($T = 298 \text{ K}$). Diskutieren Sie, in welcher Weise elektronische und sterische Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen und inwiefern sich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

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