

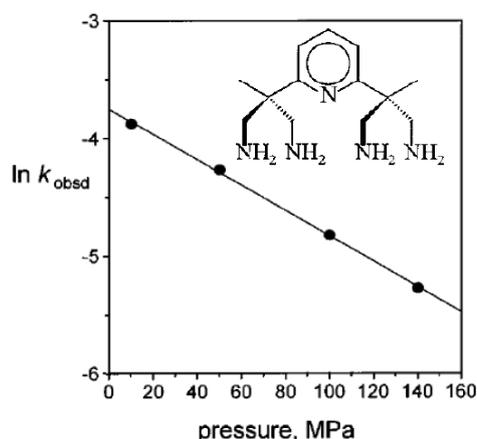
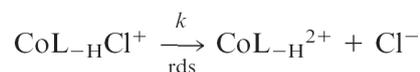
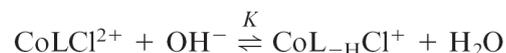
**Übungsblatt 8** (zu bearbeiten bis 17.12.2018)**Aufgabe 27: Aktivierungsvolumen**

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  $\text{L}_{-H}$  bezeichnet den Liganden L, der an einer der vier primären Aminogruppen einfach deprotoniert ist.)

Zur Bestimmung des molaren Standardaktivierungsvolumens  $\Delta V^{\ddagger}$  wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck bei einer Temperatur von 308 K untersucht. Ermitteln Sie  $\Delta V^{\ddagger}$  mit Hilfe der Werte aus dem angegebenen Diagramm  $\ln(k_{\text{obsd}}/s^{-1})$  vs.  $p/\text{MPa}$  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 28: 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  $\Delta H^{\ddagger}$  sowie die molare Standardaktivierungsentropie  $\Delta S^{\ddagger}$ , 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. | $[\text{O}_2]^a$<br>( $10^{15}$ ) | $[\text{CH}_3\text{OH}]^a$<br>( $10^{14}$ ) | $[\text{Cl}_2]^a$<br>( $10^{13}$ ) | $[\text{O}_3]^a$<br>( $10^{15}$ ) | $p_i^b$<br>(Torr) | $v$<br>(cm/s) | $k^d$<br>( $10^{-15}$ ) |
|---------------|---------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------|-------------------------|
| 233           | 9             | 1.00–1.04                         | 0.93–1.09                                   | 3.9–4.2                            | 0.40–2.1                          | 1.58–1.85         | 207–219       | $1.29 \pm 0.30$         |
| 238           | 10            | 0.97–1.12                         | 0.97–1.13                                   | 3.4–4.8                            | 0.70–2.6                          | 1.87–2.15         | 191–243       | $1.25 \pm 0.30$         |
| 243           | 8             | 1.00–1.16                         | 0.93–1.05                                   | 3.6–4.6                            | 0.80–2.8                          | 1.87–2.08         | 190–230       | $1.41 \pm 0.24$         |
| 253           | 7             | 1.08–1.31                         | 1.01–1.13                                   | 4.1–4.6                            | 0.75–2.9                          | 1.68–2.20         | 160–210       | $1.22 \pm 0.16$         |
| 265           | 8             | 0.81–0.92                         | 0.93–1.24                                   | 3.9–4.6                            | 0.90–2.8                          | 2.00–2.60         | 170–220       | $1.46 \pm 0.30$         |
| 280           | 8             | 0.85–1.31                         | 0.78–1.05                                   | 3.8–4.3                            | 0.90–2.7                          | 1.90–2.25         | 150–215       | $1.57 \pm 0.18$         |
| 298           | 8             | 0.89–1.47                         | 1.36–1.74                                   | 4.6–7.7                            | 1.00–2.5                          | 2.60–3.10         | 170–196       | $1.86 \pm 0.30$         |
| 298*          | 7             | 1.00–1.52                         | 1.10–1.44                                   | 3.1–6.8                            | 0.45–3.0                          | 1.60–2.10         | 165–235       | $1.90 \pm 0.30$         |
| 320           | 7             | 1.39–1.47                         | 1.16–1.94                                   | 2.2–4.3                            | 0.70–2.0                          | 1.85–3.00         | 152–192       | $2.05 \pm 0.26$         |
| 343           | 7             | 1.00–1.52                         | 1.10–1.52                                   | 3.1–6.8                            | 0.80–2.0                          | 2.00–2.80         | 140–200       | $2.50 \pm 0.40$         |
| 350           | 7             | 1.08–1.39                         | 0.97–1.55                                   | 3.1–4.1                            | 0.50–2.4                          | 2.00–2.50         | 160–200       | $2.31 \pm 0.26$         |
| 360           | 10            | 0.81–1.16                         | 1.16–1.74                                   | 3.8–4.6                            | 0.50–2.3                          | 1.80–2.40         | 157–172       | $3.02 \pm 0.54$         |
| 365           | 6             | 0.85–1.00                         | 1.01–1.40                                   | 3.8–4.2                            | 0.55–2.6                          | 1.80–2.35         | 163–209       | $2.96 \pm 0.38$         |
| 380           | 7             | 0.93–1.12                         | 0.89–0.97                                   | 4.2–4.3                            | 1.00–2.1                          | 1.80–1.92         | 210–212       | $3.10 \pm 0.38$         |
| 400           | 7             | 0.85–0.93                         | 0.82–0.93                                   | 4.1–4.7                            | 0.90–2.0                          | 1.76–1.82         | 200–215       | $3.20 \pm 0.28$         |

<sup>a</sup> Concentrations in units of molecule  $\text{cm}^{-3}$ .

<sup>b</sup> Total pressure in the gas cell.

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

<sup>d</sup> Reaction rate constants in units of  $\text{cm}^3/\text{s}$ .

<sup>e</sup> 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.