

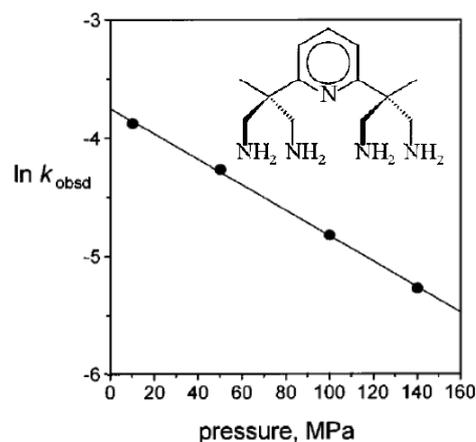
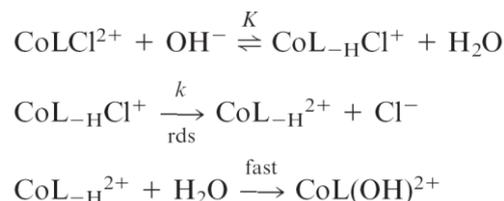
**Übungsblatt 7** (zu bearbeiten bis 09.12.2019)**Aufgabe 27: Aktivierungsvolumen**

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  $\ln(k_{\text{obsd}}/\text{s}^{-1})$  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.	$[\text{O}_2]^a$ ( $10^{15}$ )	$[\text{CH}_3\text{OH}]^a$ ( $10^{14}$ )	$[\text{Cl}_2]^a$ ( $10^{13}$ )	$[\text{O}_3]^a$ ( $10^{15}$ )	$p_t^b$ (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	$1.29 \pm 0.30$
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 <sup>c</sup>	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.