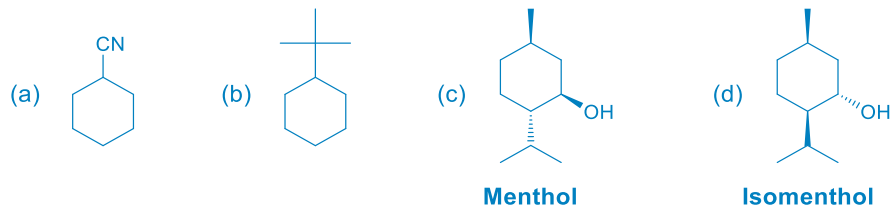


## 12 Thermodynamik und Kinetik

1. Berechnen Sie den Gleichgewichts-Anteil beider Sessel-Konformere folgender Moleküle mit Hilfe der angegebenen A-Parameter ( $\Delta G^\circ$  ( $\ddot{a}q \rightleftharpoons ax$ ), 298 K):

| Substituent                | CN  | <i>tert</i> -Butyl | OH  | CH <sub>3</sub> | Isopropyl |
|----------------------------|-----|--------------------|-----|-----------------|-----------|
| A / kcal mol <sup>-1</sup> | 0.2 | 5.5                | 0.3 | 1.7             | 2.1       |



Für das Gleichgewicht  $\ddot{a}q \rightleftharpoons ax$  gilt allgemein:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln \frac{[ax]}{[\ddot{a}q]} = -RT \cdot \ln \frac{\chi(ax)}{\chi(\ddot{a}q)}$$

Hier  $\chi(ax)$  und  $\chi(\ddot{a}q)$  sind Stoffmengenanteile der Konformere mit einem axialen, bzw. äquatorialen Substituenten. Die Summe ist:

$$\chi(ax) + \chi(\ddot{a}q) = 1 \text{ (100\%)}$$

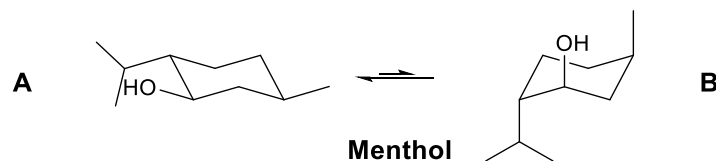
Folglich,

$$\frac{\chi(ax)}{\chi(\ddot{a}q)} = \frac{1 - \chi(\ddot{a}q)}{\chi(\ddot{a}q)} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

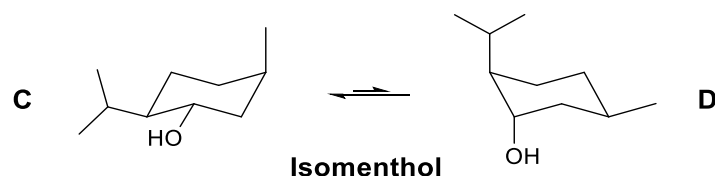
$$\chi(\ddot{a}q) = 100\% \cdot \left(1 + e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}}\right)^{-1}$$

Mit  $T = 298 \text{ K}$  und  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ergeben sich folgende Werte:

- (a) Cyclohexancarbonitril,  $\Delta G^\circ = A(\text{CN}) = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ : 58.4%  $\ddot{a}q$ , 41.6%  $ax$ .  
 (b) *tert*-Butylcyclohexan,  $\Delta G^\circ = A(\text{tBu}) = 5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ : 99.991%  $\ddot{a}q$ , 0.009%  $ax$ .  
 (c) Für das Gleichgewicht von Menthol gilt:  $\Delta G^\circ = A(\text{OH}) + A(\text{CH}_3) + A(\text{iPr}) = 0.3 + 1.7 + 2.1 = 4.1 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$ . Somit liegen im Gleichgewicht 99.90% **A** und 0.10% **B** vor.



- (d) Isomenthol:  $\Delta G^\circ = A(\text{OH}) - A(\text{CH}_3) + A(\text{iPr}) = 0.3 - 1.7 + 2.1 = 0.7 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$ . Im Gleichgewicht liegen 76.5% **C** und 23.5% **D** vor.



Bitte beachten Sie, dass die hier verwendete Berechnungsweise durch Addition der A-Parameter der Substituenten nur eine Näherung darstellt. A-Parameter sind streng genommen nur für monosubstituierte Cyclohexane gültig. Beispielsweise sind Energiebeiträge für die OH/Me-1,3-diaxiale Wechselwirkung oder die OH/*i*Pr-*gauche*-Wechselwirkung nicht korrekt oder gar nicht berücksichtigt. Quantenchemische

Rechnungen ergeben für die Ringinversion von Menthol ein  $\Delta G^\circ = 4.14 \text{ kcal mol}^{-1}$  und für Isomenthol  $\Delta G^\circ = 0.19 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Werte aus der simplen Berechnungsart in dieser Aufgabe stimmen erstaunlich gut damit überein.

2. Die folgenden, paarweise einander gegenübergestellten Ausdrücke werden oft verwechselt. Geben sie für jeden eine Definition oder Erklärung.

(a) *Reaktionsordnung vs. Reaktionsmolekularität*

*Reaktionsordnung*: Experimentell ermittelte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen.

*Reaktionsmolekularität*: Der molekulare Ablauf einer Reaktion (wie viele Teilchen stossen in einem bestimmten Reaktionsschritt aufeinander).

(b) *Übergangszustand vs. Zwischenprodukt*

*Übergangszustand* («aktivierter Komplex»): Kein isolierbares Molekül. Liegt auf einem Energiemaximum der Reaktionskoordinate. Die Lebenszeit ist ca. eine halbe Schwingungsperiode entlang der Reaktionskoordinate.

*Zwischenprodukt*: Liegt auf einem lokalen Minimum der Reaktionskoordinate. Die Lebenszeit ist grösser als eine Schwingungsperiode ( $\approx 100 \text{ fs}$ ).

(c) *Reaktionsgeschwindigkeit vs. Geschwindigkeitskonstante*

*Reaktionsgeschwindigkeit*: Konzentrationsänderung eines Edukts oder Produkts pro Zeiteinheit.

*Geschwindigkeitskonstante*: Proportionalitätskonstante in einem Geschwindigkeitsgesetz.

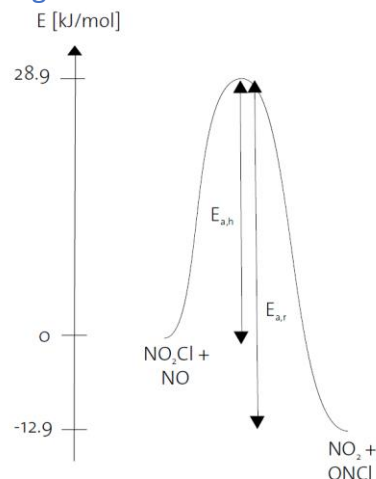
(d) *Geschwindigkeitsbestimmender Schritt vs. vorgelagertes Gleichgewicht*

*Geschwindigkeitsbestimmender Schritt*: Der langsamste Schritt einer mehrstufigen Reaktion; von ihm hängt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ab.

*Vorgelagertes Gleichgewicht*: Ein Zwischenprodukt einer mehrstufigen Reaktion, das reversibel gebildet wird und dessen Bildung schneller ist als der langsamste Reaktionsschritt.

3. Die einstufige Reaktion  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{ONCl}$  ist reversibel. Die Aktivierungsenergie für die Hinreaktion ( $E_{a,h}$ ) ist  $28.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion ( $E_{a,r}$ ) ist  $41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(a) Zeichnen Sie ein Energiediagramm für den Reaktionsablauf.



Beachten Sie, dass Hin- und Rückreaktion auf demselben Reaktionsweg ablaufen (*Prinzip der Mikroreversibilität*, das aus dem 0. Hauptsatz der Thermodynamik folgt).

(b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei Raumtemperatur.

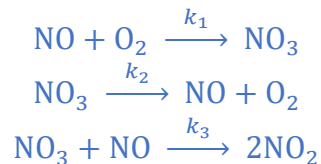
$$\Delta G^{\circ} = 28.9 \text{ kJ mol}^{-1} - 41.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -12.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{-12900 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 182.5$$

Wenn die gleichen Mengen von Ausgangsverbindungen genommen werden, liegen 3.4%  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , 3.4%  $\text{NO}$ , 46.6%  $\text{NO}_2$  und 46.6%  $\text{ONCl}$  im Gleichgewicht vor. Probieren Sie das selbst zu berechnen (siehe Aufgabe 1).

4. Das Geschwindigkeitsgesetz ( $d[\text{NO}_2]/dt$ ) für die Reaktion  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  ist zweiter Ordnung bezüglich  $\text{NO}$  und erster Ordnung bezüglich  $\text{O}_2$ . Folgende Reaktionsfolge wird angenommen:



Der dritte Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Nehmen Sie an, dass sich die Konzentration von  $\text{NO}_3$  nach kurzer Zeit auf einen konstanten Wert einstellt. Zeigen Sie, wie der Reaktionsmechanismus zum Geschwindigkeitsgesetz ( $d[\text{NO}_2]/dt$ ) führt.

Die drei gezeigten Reaktionen sind nichts anderes als eine Reaktion mit einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht, mit

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2] - k_2[\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_3[\text{NO}_3][\text{NO}] \quad (2)$$

Der dritte Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend ( $k_1[\text{NO}][\text{O}_2]$  und  $k_2[\text{NO}_3] \gg k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$ ), das heisst  $\text{NO}_3$  und  $\text{NO}$  respektive  $\text{O}_2$  stehen im Gleichgewicht.  $[\text{NO}_3]$  wird deshalb nur vom vorgelagerten Gleichgewicht bestimmt und der Term  $k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$  kann deshalb in Gleichung (1) vernachlässigt werden. Da es sich um ein Gleichgewicht handelt, ist die Änderung von  $[\text{NO}_3]$  mit der Zeit gleich Null:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2] - k_2[\text{NO}_3] = 0$$

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_2[\text{NO}_3]$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_2} [\text{NO}][\text{O}_2]$$

$$[\text{NO}_3] = K_{eq} [\text{NO}][\text{O}_2]$$

Einsetzen in Gleichung 2 ergibt:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_3 K_{eq} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k_{obs} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{mit } k_{obs} = 2k_3 K_{eq}$$

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist also zweiter Ordnung in NO und erster Ordnung in O<sub>2</sub>.

5. Wie gross ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion, deren Geschwindigkeit sich verzehnfacht, wenn die Temperatur von 300 K auf 310 K erhöht wird?

Gegeben sind

$$\begin{array}{ll} k_1 = k & T_1 = 300 \text{ K} \\ k_2 = 10k & T_2 = 310 \text{ K} \end{array}$$

Für beide Temperaturen können wir die Arrhenius-Gleichung  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  aufstellen und nach  $E_a$  auflösen:

$$\ln(k_1) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$E_a = \left( \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot 310 \text{ K}}{310 \text{ K} - 300 \text{ K}} \ln 10 \right) = 1.78 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$$