## Übung 2

Ausgabe: Freitag 21.09.12

Rückgabe: Freitag 28.09.12, vor der Vorlesung (7:55-8:00 Uhr)

Besprechung: Mi./Fr./Mo., 03.10./05.10/08.10.2012 in den Übungsgruppen

Verantwortlich: 1. Carine Manca Tanner / 2. Andres Tehlar

2.1 Lesen Sie Kapitel 1 des Skriptes sowie Kapitel 0 des Skriptes Allgemeine Chemie, und stellen Sie (schriftlich) Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten.

- 2.2 Erstellen Sie ein Stichwortverzeichnis der wichtigsten Begriffe und Definitionen (auch der Definitionsgleichungen) unter Angabe der entsprechenden Seitenzahlen. Wiederholen Sie jeweils in Gedanken die Begriffe dieses Verzeichnisses und versuchen Sie, aus dem Kopf klare Definitionen niederzuschreiben (über das Verzeichnis können Sie anschliessend Ihre Formulierung überprüfen). Wenn Sie zu einer Begriffsbildung oder Definition Fragen haben, äussern Sie diese schriftlich.
- 2.3\* Die folgenden Reaktionen verlaufen teils homogen, teils heterogen:

$$3 H_2 + N_2 = 2 NH_3 \tag{1}$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3 \tag{2}$$

$$Fe_2O_3 + 3 CO = 3 CO_2 + 3 Fe$$
 (3)

$$CO(NH2)2 + H2O + Urease = CO2 + 3 NH3 + Urease$$
 (4)

$$2O_2 + 2O + N_2 = 2O_3 + N_2 \tag{5}$$

- 2.3.1\* Prüfen Sie für jede Reaktion die stöchiometrische Gleichung, und korrigieren Sie diese, wenn nötig.
- 2.3.2\* Geben Sie die Definitionsgleichung der Umsatzgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit (pro Volumeneinheit) für jede Reaktion an (soweit möglich).
- 2.3.3\* Kann man aus der angegebenen Information die Differentialgleichung des Geschwindigkeitsgesetzes angeben? Wenn ja, schreiben Sie es nieder (Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit) und geben Sie die Reaktionsordnung an.
- 2.3.4\* Welche der Reaktionen sind Ihnen als grosstechnische Prozesse bekannt?
- 2.3.5\* Welche der Reaktionen entsprechen "Bildungsreaktionen" im thermodynamischen Sinn? Ermitteln Sie hierfür  $\Delta_f G^{\ominus}$  und  $\Delta_f H^{\ominus}$  bei T=400 K aus Tabellen.
- 2.3.6\* Vereinfachen Sie die stöchiometrischen Gleichungen, wo es möglich ist.

2.4\* Für die folgenden Reaktionen wurden experimentell die angegebenen Geschwindigkeitsgesetze bestimmt:

$$H + F_2 = HF + F \tag{6}$$

$$v_c^{(6)} = -\frac{d[H]}{dt} = -\frac{d[F_2]}{dt} = \frac{d[HF]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} = k_6[H][F_2]$$
 (6a)

$$N_2O_4 = 2 NO_2 \text{ (in Argon)} \tag{7}$$

$$v_c^{(7)} = -\frac{\mathrm{d}[N_2O_4]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[NO_2]}{\mathrm{d}t} = k_a[N_2O_4][Ar] - k_b[NO_2]^2[Ar]$$
 (7a)

$$\{\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}\}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \{\text{Co(NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}\}^{3+} + \text{Cl}^-$$
 in verdünnter Lösung mit gleichzeitig gelöstem  $\text{Hg(ClO}_4)_2$  gilt

$$v_c^{(8)} = -\frac{\mathrm{d}[\{\mathrm{Co}(\mathrm{NH}_3)_5\mathrm{Cl}\}^{2+}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}_2\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}^-]}{\mathrm{d}t}$$
$$= \frac{\mathrm{d}[\{\mathrm{Co}(\mathrm{NH}_3)_5\mathrm{H}_2\mathrm{O}\}^{3+}]}{\mathrm{d}t} = k_8[\{\mathrm{Co}(\mathrm{NH}_3)_5\mathrm{Cl}\}^{2+}][\mathrm{Hg}^{2+}]$$
(8a)

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI \tag{9}$$

$$v_c^{(9)} = -2\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}_2]}{\mathrm{d}t} = -2\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I}_2]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{HI}]}{\mathrm{d}t} = k_9[\mathrm{H}_2][\mathrm{I}_2]$$
 (9a)

$$H_2 + Br_2 = 2 HBr \tag{10}$$

$$v_c^{(10)} = -\frac{\mathrm{d[H_2]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d[Br_2]}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d[HBr]}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{a}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}} \left(1 + k_{\mathrm{b}} \frac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}\right)^{-1}$$
(10a)

$$CH_4 = CH_3 + H \text{ (in Argon)}$$
(11)

$$v_c^{(11)} = -\frac{\mathrm{d[CH_4]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[CH_3]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[H]}}{\mathrm{d}t} = k_{11}[\mathrm{CH_4}]^{1.02}[\mathrm{Ar}]^{0.65}$$
(11a)

$$RCl + OH^{-} = ROH + Cl^{-}$$
(12)

$$v_c^{(12)} = -\frac{d[RCl]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{d[ROH]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt}$$
$$= k_a[RCl] \left(1 + k_b \frac{[Cl^-]}{[OH^-]}\right)^{-1}$$
(12a)

$$Substrat + Enzym = Produkt + Enzym$$
 (13)

$$v_c^{(13)} = -\frac{\mathrm{d[Substrat]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[Produkt]}}{\mathrm{d}t} = k_{13}[\mathrm{Enzym}][\mathrm{Substrat}]$$
(13a)

$$2 Br_2 + 2 H_2O + BrO_3^- + H^+ = 5 HOBr$$
 (14)

$$v_c^{(14)} = -\frac{1}{2} \frac{d[Br_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = -\frac{d[H^+]}{dt}$$

$$= \frac{1}{5} \frac{d[HOBr]}{dt} = k_{14} \frac{[BrO_3^-][Br_2][H^+]}{[HOBr]}$$
(14a)

$$C_2H_4Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl \text{ (in Gegenwart von Cl}_2)$$
(15)

$$v_c^{(15)} = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{Cl}_2]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\mathrm{Cl}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCl}]}{\mathrm{d}t} = k_{15}[\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{Cl}_2][\mathrm{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}$$
(15a)

$$2 \text{ CH}_3 = \text{C}_2 \text{H}_6 \text{ in Argon} \tag{16}$$

$$v_c^{(16)} = -\frac{1}{2} \frac{d[CH_3]}{dt} = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_{\text{hin}}[CH_3]^2 [Ar]^{0.7} - k_{\text{rueck}}[C_2H_6][Ar]^{0.7}$$
(16a)

$$5 \text{ HOBr} = 2 \text{ Br}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$$
 (17)

$$v_c^{(17)} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt}$$
$$= \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{k_a[\text{HOBr}]^3}{k_b[\text{HOBr}] + k_c[\text{Br}_2][\text{H}_2\text{O}][\text{HOBr}]^{-1}}$$
(17a)

- 2.4.1\* Äussern Sie sich bei jedem Beispiel zur Reaktionsordnung bezüglich aller in der stöchiometrischen Gleichung vorkommenden Stoffe sowie der anderen relevanten Stoffe und zur Gesamtordnung der Reaktion.
- 2.4.2\* Geben Sie Dimensionen und mögliche Einheiten der Geschwindigkeitskonstanten an.
- $2.4.3^*$  Gelten entsprechende Geschwindigkeitsgesetze mit konstanten (zeit- und konzentrationsunabhängigen)  $k_i$  auch, wenn man überall statt der Konzentrationen  $[A_i]$  die Stoffmengen (Molzahlen) oder Molenbrüche  $x_i$  einsetzt? Begründen Sie Ihre Antwort?
- 2.4.4\* Was schliessen Sie aus den Geschwindigkeitsgesetzen bezüglich der Molekularität der Reaktionen?

2.5 (Freiwillig) Lesen Sie den zweiten Teil der beiliegenden Rede des ersten Vorsitzenden (2. Teil beginnt auf S. 141) und stellen Sie Fragen, wo Sie das für sinnvoll halten. Machen Sie sich auch Ihre eigenen Gedanken zur Klimaproblematik.

## Testatbedingung:

Testatbedingung ist die richtige Lösung von 60% der gestellten Übungsaufgaben über das gesamte Semester gemittelt. (Präsenzübung 1 zählt nicht dazu; freiwillige Aufgaben werden nur positiv, also zusätzlich angerechnet).

Die Dozierenden sind aufgefordert, den Studierenden möglichst frühzeitig die Prüfungsinhalte und Modalitäten bekannt zu geben, was hiermit geschehen soll (siehe Prüfungsinhalte und Prüfungsmodus).

## Prüfungsinhalte: Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik

Diese Inhalte sind beispielhaft umrissen durch das schriftliche Material, das während der Vorlesung in Form von Skriptteilen und Übungen abgegeben wird. Sie schliessen auch Stoff ein, der in Lektüreaufgaben erarbeitet wird. Im engeren Sinne dienen die Übungen dem Erwerb von Fähigkeiten zur Lösung von Aufgaben, wie sie analog (aber nicht identisch) auch in den Prüfungen gestellt werden. Am Ende des Semesters oder als Ferienübungen werden beispielhafte Aufgabenserien als Übungen ausgegeben, die typischen Prüfungsaufgaben entsprechen. Weiterhin wird eine Präsenzübung zu Semesterende unter prüfungsanalogen Bedingungen geschrieben.

## Prüfungsmodus:

Die Prüfung besteht in der schriftlichen Lösung von Übungsaufgaben in einem Zeitraum von 90 Minuten. Alle schriftlichen Unterlagen (Bücher, Skripte, Tabellen, Übungen etc.) sind als Hilfsmittel zugelassen. Ein gewöhnlicher Taschenrechner ist mitzubringen. Alle elektronischen Hilfsmittel, die Kontakte zu Dritten erlauben, dürfen nicht mitgebracht werden. Bitte beachten Sie, dass nicht nur der Gebrauch sondern das Mitführen solcher Hilfsmittel untersagt ist (das betrifft Laptops, Handys und gewisse Arten von Taschenrechnern). (Siehe auch allgemeine Prüfungsverordnung der ETH).

9. Oktober 2012