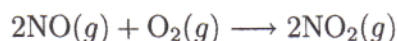


Bij het tentamen mogen BINAS en de GR worden gebruikt.  
Geef nooit alleen een getal als antwoord, maar ook de bijbehorende afleiding/argumentatie.  
Als het getal fout is kan ik het alleen totaal fout rekenen, als de argumentatie goed is heb je nog een kans op punten.

1. De reactie

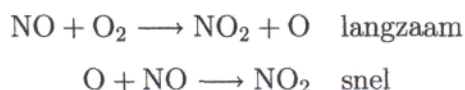


voldoet aan de experimenteel gevonden snelheidswet (Rate law):

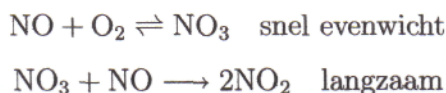
$$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Welke van de volgende mechanismes is consistent met deze wet?

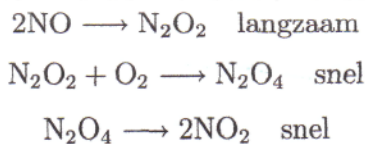
a.



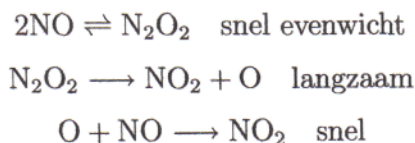
b.



c.



d.



Beargumenteer in alle gevallen je antwoord. Alleen een letter geven is niet voldoende, en wordt fout gerekend, zelfs als de letter goed is.

2. De snelheidsconstante voor het uiteenvallen van  $\text{N}_2\text{O}_5$  in de gasfase hangt op de volgende wijze van de temperatuur af:

$T$ (K)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
338	$4.9 \times 10^{-3}$
318	$5.0 \times 10^{-4}$
298	$3.5 \times 10^{-5}$

Plot deze data op slimme wijze, en leidt af wat de activeringsenergie voor de reactie is.

3. Dansylchloride is een kleurstof die na excitatie bij 350 nm fluoresceert bij 510 nm. De stof wordt gebruikt om aminozuren te labelen voor bijvoorbeeld fluorescentie microscopie. In de tabel staat de fluorescentie intensiteit  $I_t$  van een waterige oplossing van dansylchloride op tijdstip  $t$ , ten opzichte van  $I_0$ , de fluorescentie intensiteit op  $t = 0$ .

$t$ (ns)	5.0	10.0	15.0	20.0
$I_t/I_0$	0.45	0.25	0.11	0.05

a. Wat is de fluorescietevensduur van dansylchloride in water?

Bij fluorescentie nemen we aan dat het aantal moleculen in de aangeslagen toestand  $A^*$  verval volgens de vergelijking:

$$\frac{dA^*}{dt} = -(k_f + k_{nr})A^*$$

waarin  $k_f$  de snelheidsconstante is voor fluorescentie, en  $k_{nr}$  de snelheidsconstante voor niet-radiatief (zonder straling dus) verval.

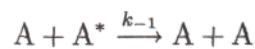
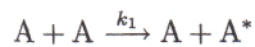
b. Laat zien dat de fluorescentie quantumopbrengst  $\Phi$  (aantal uittredende fotonen ten opzichte van aantal aangeslagen moleculen) gegeven wordt door:

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$$

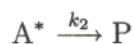
c. Wat gebeurt er met de quantumopbrengst als  $k_{nr}$  heel groot wordt? En als deze heel klein wordt?

d. De quantumopbrengst van dansylchloride in water is 0.7. Wat is de waarde van  $k_f$ ?

4. Voor het mechanisme van unimoleculaire reacties (reacties van het type  $A \rightarrow P$ ) wordt vaak aangenomen dat  $A$  eerst door botsing geactiveerd moet worden (geactiveerd  $A$  wordt aangegeven met  $A^*$ ). Omdat ook door botsing weer deactivatie kan plaatsvinden, kunnen we dus de volgende elementaire stappen onderscheiden:



en



a. Hoe verandert volgens dit mechanisme de hoeveelheid  $A^*$ , m.a.w. wat is  $d[A^*]/dt$ ?

b. Hoe verandert de hoeveelheid  $P$ , m.a.w. wat is  $d[P]/dt$  als we aannemen dat de hoeveelheid  $A^*$  in de loop van de tijd constant blijft?

c. Onder welke condities is  $d[P]/dt$  een eerste orde proces in  $[A]$ ?

d. Cyclopropaan isomeriseert tot propeen als het verhit wordt tot 500 °C. In de tabel wordt de druk  $p$  van cyclopropaan als functie van de tijd gegeven voor een aantal begindrukken  $p_0$

$p_0$ (Torr)	200	200	400	400	600	600
$t$ (s)	100	200	100	200	100	200
$p$ (Torr)	186	173	373	347	559	520

Bepaal de orde van de reactie, en de snelheidsconstante.

e. Verwacht je dat als de begindruk omlaag gaat het proces nog van dezelfde orde zal zijn? Beargumenteer je antwoord.