

Bij het tentamen mogen BINAS en de GR worden gebruikt.

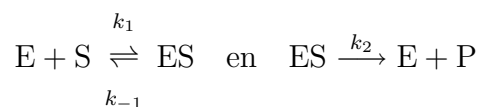
Geef nooit alleen een getal als antwoord, maar ook de bijbehorende afleiding/argumentatie. Als het getal fout is kan ik het alleen totaal fout rekenen, als de argumentatie goed is heb je nog een kans op punten.

1. We beschouwen een algemene reactie



- (1 pt) Hoe is de snelheid (rate, R) van de reactie gedefiniëerd?
- (1 pt) Als de reactie eerste orde is in A en tweede orde in B, hoe luidt dan de snelheidswet (rate law) van deze reactie?
- (1 pt) Laat zien hoe combinatie van rate en rate law tot differentiaalvergelijkingen leidt voor de concentraties van de verschillende componenten (A, B, C).
- (2 pt) Laat zien dat uit die vergelijkingen volgt dat $c([A] + [B]) + (a + b)[C]$ constant is in de tijd, en geef aan waarom dat zo is.
- (1 pt) Hebben de stoichiometrische coëfficiënten (a , b , c) iets te maken met de orde van de reactie?

2. Bij het Michaelis–Menten mechanisme voor enzym kinetiek gaan we ervan uit dat de volgende twee reacties plaatsvinden:

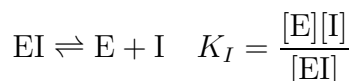


Als we aannemen dat de ES concentratie gedurende de reactie niet verandert, dan kunnen we afleiden dat de beginsnelheid van productvorming gegeven wordt door de uitdrukking

$$v = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_M + [S]_0} \quad \text{met} \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad \text{en} \quad v_{\max} = k_2[E]_0$$

- (2 pt) Laat zien dat als we $1/v$ uitzetten tegen $1/[S]_0$, we een rechte lijn krijgen (Lineweaver–Burke plot). Wat zijn het intercept en de helling van deze lijn?
- (1 pt) Leg uit waarom de snelheid naar een maximum gaat bij hoge substraat concentratie.

Bij competitieve inhibitie kan een inhibitor I ook aan het enzym binden, waarna het enzym niet langer werkzaam is, omdat de bindingsplaats voor het substraat bezet is door de inhibitor. We hebben dan te ook te maken met het volgende evenwicht



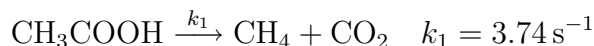
c. (3 pt) Laat zien dat we v nu kunnen schrijven als

$$v = \frac{v_{\max}[S]_0}{\alpha K_M + [S]_0} \quad \text{met} \quad \alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$$

Hint: maak gebruik van de relatie $[EI] + [ES] + [E] = [E]_0$ en elimineer eerst $[EI]$.

d. (1 pt) Als we nu weer een Lineweaver–Burke plot maken, verandert dan de helling, het intercept of beide?

3. Net als bij fluorescentie (verval door straling en stralingsloos verval) kunnen soms chemische reacties ook parallelle paden volgen. Een voorbeeld is het thermisch uiteenvallen van azijnzuur (CH_3COOH) dat bij 1189 K op de volgende twee manieren uiteen kan vallen via eerste orde processen:



en



a. (1 pt) Wat zijn de differentiaal vergelijkingen waaraan de concentraties $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_4]$ en $[\text{CH}_2\text{CO}]$ voldoen?

b. (2 pt) Los de vergelijking voor $[\text{CH}_3\text{OH}]$ op met beginconditie $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0$ en laat zien dat de vervalsnelheid $k_1 + k_2$ is.

c. (2 pt) Los vervolgens de vergelijking voor $[\text{CH}_4]$ op met beginconditie $[\text{CH}_4](0) = 0$.

d. (1 pt) Wat is na oneindig lange tijd (als de reactie afgelopen is) het percentage gevormd $[\text{CH}_4]$?

4. Experimenten aan vuurvliegjes (eigenlijk een kevertje, *Lampyridae photinus*) laten zien dat bij 21.0 °C het beestje één keer in de 16.3 s een lichtflits geeft, en bij 27.8 °C één keer per 13 s.

a. (1 pt) Waardoor wordt volgens Arrhenius de temperatuur afhankelijkheid van een chemische reactie bepaald? Geef aan wat de betekenis is van de constantes die in deze vergelijking voorkomen.

b. (2 pt) Wat is de activeringsenergie van de chemische reactie die de lichtflitsjes veroorzaakt?

c. (1 pt) Wat zou het interval tussen twee lichtflitsjes zijn bij 30.0 °C?

d. (1 pt) De locale bevolking beweert dat je de temperatuur kan bepalen met de volgende vuistregel: de temperatuur in °C is 54 min twee keer het interval tussen de flitsen. Is dit juist?