

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 de dimerisatie reactie



waarvoor gevonden is dat hij tweede orde is in $[A]$.

a. Hoe kunnen we de snelheid (“Rate”) van deze reactie definiëren? Maakt het wat uit of we naar de vorming van het product, dan wel het verdwijnen van de reactant kijken?

De snelheid van de reactie is gedefiniëerd als

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[A_2]}{dt} \quad (1)$$

Het maakt niet uit of we naar vorming van product of verdwijnen van reactant kijken. We moeten er wel rekening mee houden dat reactant twee keer zo snel verdwijnt als product gevormd wordt, maar dat zit automatisch in de definitie verwerkt. We kunnen immers ook schrijven:

$$\frac{d[A]}{dt} = -2R \quad \text{en} \quad \frac{d[A_2]}{dt} = R \quad (2)$$

b. Stel de snelheidsvergelijking (“differential rate law”) op die voor deze reactie geldt.

Er is gegeven dat de reactie tweede orde is in A . Dat betekent dat we kunnen schrijven:

$$R = k[A]^2 \quad (3)$$

Met behulp hiervan, en de in het vorige onderdeel genoemde definitie krijgen we dan de differentiaal vergelijking

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k[A]^2 \quad (4)$$

of, wat ook goed is

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2 \quad (5)$$

Merk op dat als beide vergelijkingen gelden dat dus ook

$$\frac{d}{dt} (2[A_2] + [A]) = 0 \quad (6)$$

wat natuurlijk klopt omdat $2[A_2] + [A]$ het totaal aantal A moleculen is, en dat moet natuurlijk constant blijven, en, zie het volgende onderdeel, gelijk aan A_0 .

c. Los de vergelijking op met beginconditie $[A](t = 0) = [A]_0$ (in het begin is alleen monomeer aanwezig).

Het maakt niet zoveel uit welke van de twee vergelijkingen (4) of (5) je oplost, er moet natuurlijk hetzelfde antwoord uitkomen. Het eenvoudigst is om de tweede te nemen, want daarin komt alleen A voor, als we de ander nemen moeten we eerst gebruik maken van $2[A_2] + [A] = A_0$ om een vergelijking voor $[A_2]$ te krijgen.

We lossen (5) op, op de standaard manier, door scheiding van variabelen. We kunnen de vergelijking schrijven als

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -2kdt \quad (7)$$

Integratie van beide zijden geeft dan

$$\frac{1}{[A](t)} = c + 2kt \quad (8)$$

waarin c een integratie constante is, die we vinden door de beginconcentratie van A in te vullen:

$$\frac{1}{[A](0)} = c = \frac{1}{A_0} \quad (9)$$

Zodat de oplossing gegeven wordt door:

$$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{A_0} + 2kt \quad (10)$$

Dit kunnen we anders schrijven als:

$$[A](t) = \frac{1}{\frac{1}{A_0} + 2kt} = \frac{A_0}{1 + 2A_0kt} \quad (11)$$

We controleren voor de zekerheid even de limieten $t \rightarrow 0$ en $t \rightarrow \infty$. De eerste limiet is eenvoudig, en levert weer A_0 op, de tweede limiet laat zien dat $\lim_{t \rightarrow \infty} [A](t) = 0$, wat we ook verwachten voor een aflopende reactie.

Met behulp van de relatie $2[A_2] + [A] = A_0$ kunnen we dan ook de concentratie van A_2 uitrekenen als functie van de tijd:

$$[A_2](t) = \frac{1}{2} [A_0 - [A](t)] = \frac{1}{2} \left[A_0 - \frac{A_0}{1 + 2A_0kt} \right] = \frac{A_0^2 kt}{1 + 2A_0kt} \quad (12)$$

Merk op dat de dimensie van k $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ is, zodat A_0kt dimensieloos is. De dimensies in een vergelijking, of oplossing moeten ook altijd kloppen. We zien ook dat in de limiet $t \rightarrow 0$ er geen A_2 is, en dat voor lange tijden $[A_2](t) \rightarrow \frac{1}{2}A_0$. Ook dat klopt natuurlijk.

d. Laat zien dat als we $1/[A]$ uitzetten tegen t we een rechte lijn krijgen. Wat zijn de helling en het intercept met de verticale as?

Dat zie je natuurlijk direct aan (10). De helling van de rechte lijn is $2k$, en het intercept $1/A_0$.

e. Wat is de halfwaardetijd van deze reactie? Waarom is na twee keer de halfwaardetijd de concentratie van A niet gelijk aan $[A]_0/4$?

De halfwaardetijd van een reactie vind je door te kijken op welk tijdstip de hoeveelheid reactant is gehalveerd:

$$[A](t_{1/2}) = \frac{1}{2}A_0 = \frac{A_0}{1 + 2A_0kt_{1/2}} \quad (13)$$

Hieruit lossen we $t_{1/2}$ op:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2A_0k} \quad (14)$$

Omdat voor tweede orde reacties de halfwaarde tijd afhankelijk is van de beginconcentratie, is het niet zo dat na twee keer zo lange tijd de concentratie $1/4$ is van de beginconcentratie.

f. Hoe verandert de snelheidsvergelijking als door botsingen met A het A_2 weer uit elkaar kan vallen?

Als je ook het uiteenvallen van A_2 in beschouwing neemt dan moeten we (bijvoorbeeld in vergelijking (4)) ook een term zetten die het verlies van A_2 beschrijft. Dan kunnen we bijvoorbeeld schrijven

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k[A]^2 - k'[A_2] \quad (15)$$

Er werd niet gevraagd om deze vergelijking op te lossen, dat doen we dus ook maar niet. Ook kan je hier de evenwichtsconstante uit bepalen, dat werd ook niet gevraagd, dus dat doen we hier ook maar niet.

2. ^{235}U vervalt in ^{207}Pb met een halfwaardetijd van 704 miljoen jaar. ^{207}Pb komt alleen voor als (stabiel) afvalproduct van ^{235}U .

a. Wat is de snelheidsconstante voor de (eerste orde) reactie $^{235}\text{U} \longrightarrow ^{207}\text{Pb}$?

Verval reacties zijn eerste orde reacties. Als we de hoeveelheid ^{235}U even aangeven met N , dan kunnen we de vergelijking die het verval beschrijft schrijven als

$$\frac{dN(t)}{dt} = -kN \quad (16)$$

met als oplossing

$$N(t) = N_0e^{-kt} \quad (17)$$

Met behulp hiervan kunnen we de halfwaardetijd bepalen:

$$N(t_{1/2}) = \frac{1}{2}N_0 = e^{-kt_{1/2}} \quad (18)$$

Zodat (neem de logaritme van beide zijden)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (19)$$

of omgekeerd

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (20)$$

De snelheidsconstante wordt dan gegeven door

$$k = \frac{0.69}{7.04 \times 10^8 \text{ jaar}} = 9.85 \times 10^{-10} \text{ jaar}^{-1} \quad (21)$$

Eigenlijk is dit de kans dat een Uranium 235 kern binnen een jaar uiteenvalt.

b. In een blok vulkanische as wordt een verhouding $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ van 47:3 gevonden, en in een blok basalt een verhouding van 7:3. Hoe oud is ieder van deze blokken rots?

We rekenen eerst de verhouding uit als functie van de tijd. Op tijdstip t zijn er nog $N(t)$ uranium kernen, en dus $N_0 - N(t)$ Pb kernen. De verhouding V is dus

$$V = \frac{N(t)}{N_0 - N(t)} = \frac{N_0 e^{-kt}}{N_0 - N_0 e^{-kt}} = \frac{1}{e^{kt} - 1} \quad (22)$$

We kunnen dus ook de tijd in de verhouding uitdrukken:

$$e^{kt} - 1 = \frac{1}{V} \quad \text{dus} \quad e^{kt} = 1 + \frac{1}{V} \quad \text{dus} \quad t = \frac{1}{k} \ln \left(1 + \frac{1}{V} \right) \quad (23)$$

Voor de twee blokken rots vinden we dan respectievelijk:

$$t_1 = \frac{1}{9.85 \times 10^{-10} \text{ jaar}^{-1}} \ln \left(1 + \frac{3}{47} \right) = 6.28 \times 10^7 \text{ jaar} \quad (24)$$

ofwel 62.8 miljoen jaar; en

$$t_2 = \frac{1}{9.85 \times 10^{-10} \text{ jaar}^{-1}} \ln \left(1 + \frac{3}{7} \right) = 3.62 \times 10^8 \text{ jaar} \quad (25)$$

ofwel 362 miljoen jaar.

c. In feite vervalt het ^{235}U in een aantal stappen naar ^{207}Pb . De meeste tussenproducten leven kort tot zeer kort (ms tot een paar jaar), maar één van de tussenproducten (^{231}Pa) heeft een halfwaardetijd van 33 duizend jaar. Geef een schatting van het percentage ^{231}Pa in beide rotsfragmenten. (Hint: gebruik de steady state benadering voor het tussenproduct).

Dit is een voorbeeld van het reactieschema



Waarin in dit geval A Uranium is, B protactinium (Pa), en C lood. Voor de hoeveelheid Pa geldt de vergelijking:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (27)$$

In de steady state benadering geldt dan

$$k_1[A] - k_2[B] \approx 0 \quad (28)$$

ofwel:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{t_{1/2}^{\text{Pa}}}{t_{1/2}^{\text{U}}}[A] = \frac{3.3 \times 10^4}{7.04 \times 10^8}[A] = 4.69 \times 10^{-5}[A] \quad (29)$$

De fractie B op tijdstip t is dan dus

$$\frac{[B]}{N_0} = 4.69 \times 10^{-5} e^{-k_1 t} \quad (30)$$

Op de twee eerder gevonden tijdstippen is dat

$$4.69 \times 10^{-5} e^{9.85 \times 10^{-10} \times 6.28 \times 10^7} = 4.41 \times 10^{-5} \quad (31)$$

en

$$4.69 \times 10^{-5} e^{9.85 \times 10^{-10} \times 3.62 \times 10^8} = 3.28 \times 10^{-5} \quad (32)$$

3.a. De snelheids constante voor de decompositie van een bepaalde verbinding is $2.8 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ bij 30°C , en $1.38 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ bij 50°C . Wat zijn de activeringsenergie E_a en frequentie factor (A) van deze reactie?

In het Arrhenius model geldt dat de reactiesnelheid gegeven wordt door:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (33)$$

Als we hiervan de logaritme nemen krijgen we

$$A - \frac{E_a}{RT} = \ln k \quad (34)$$

In het algemeen betekent dit dat als we $\ln k$ uitzetten tegen $1/T$ we een rechte lijn krijgen waarbij de helling en intercept gebruikt kunnen worden om A en E_a te bepalen. We hebben twee temperaturen gegeven, en twee bijbehorende reactie snelheden. Door twee punten gaat maar één rechte lijn. Voor die lijn moet dus gelden:

$$\ln A - \frac{E_a}{RT_1} = \ln k_1 \quad \text{en} \quad \ln A - \frac{E_a}{RT_2} = \ln k_2 \quad (35)$$

Als we de tweede vergelijking van de eerste aftrekken, dan krijgen we

$$\ln A - \frac{E_a}{RT_1} - \left(\ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right) = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \ln k_1 - \ln k_2 = \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (36)$$

Hieruit kunnen we E_a oplossen:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (37)$$

De gegevens hierin invullen (let op: de temperatuur moet in K) geeft dan

$$E_a = \frac{8.31447 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}302.15 \text{ K}322 \text{ K}}{302.15 \text{ K} - 322 \text{ K}} \ln \frac{2.8 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-2}} = 64.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (38)$$

De voorfactor A kunnen we nu met behulp van één van de eerdere vergelijkingen vinden:

$$A = k_1 e^{E_a/RT_1} = 2.8 \times 10^{-3} e^{64544/8.31447 \times 302} = 4.1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (39)$$

b. Stel dat de verbinding alleen energie 0 en energie E_a kan hebben, wat is dan de kans om het molecule met energie E_a aan te treffen?

Eigenlijk is deze vraag dit jaar niet behandeld. Voor de volledigheid geef ik het antwoord. Kansen worden bepaald door de Boltzmann factor, die gegeven wordt door

$$P(E) = N e^{-E/RT} \quad (40)$$

waarin N een normalisatie factor is (som over alle kansen moet 1 zijn). In dit geval vinden we, met maar twee mogelijke energiën:

$$P(E_a) = \frac{e^{-E_a/RT}}{1 + e^{-E_a/RT}} \quad (41)$$

Invullen van de activerings energie geeft dan

$$P(E_a) = 6.9 \times 10^{-12} \quad (42)$$

bij 302 K, en 3.3×10^{-11} bij 322 K. Dat lijken kleine getallen, maar er zijn heel veel moleculen. Dus bij een concentratie van 1 μM heb je nog steeds 10^5 – 10^6 moleculen op de top van de barriere.

c. Onder chemici geldt de vuistregel dat een verhoging van de temperatuur met 10 °C een verdubbeling van de reactiesnelheid geeft. Kan dit altijd waar zijn? Wat betekent dit bij kamertemperatuur voor de orde van grootte van de activeringsenergie? kip 0.1in

Een verdubbeling van de reactiesnelheid bij een temperatuur verhoging van 10 °C (beginnend bij kamertemperatuur), betekent

$$\frac{k(T+10)}{k(T)} = \frac{e^{-E_a/R(T+10)}}{e^{-E_a/RT}} = 2 \quad (43)$$

Hieruit kunnen we E_a oplossen:

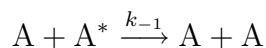
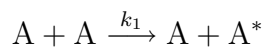
$$E_a = \frac{RT(T+10)}{10} \ln 2 = 52.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (44)$$

Als die vuistregel dus geldt, moeten voor de bestudeerde reacties de activerings energiën in de orde van 50 kJ/mol liggen. Ik neem aan dat de regel uit de tijd stamt dat de meeste chemische reacties bekeken werden bij kamertemperatuur, en op tijdschalen die boven de seconde lagen. Met klassieke methodes dus.

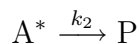
d. De fysische betekenis van de activeringsenergie is hopelijk duidelijk. Zou je ook een fysische betekenis aan A kunnen toekennen, en zo ja, welke?

De fysische betekenis van de voorfactor A is eigenlijk het aantal keren per tijdseenheid dat het deeltje op de top van de barriere kan komen (botsings frequentie dus).

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 $d[A^*]/dt$?

A^* wordt gevormd door botsingen met A , maar kan daar ook weer door gedeactiveerd worden, en we verliezen ook A^* door omzetting naar P . Voor de verandering in de tijd van A^* kunnen we dus schrijven:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \quad (45)$$

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?

De verandering in P wordt gegeven door

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \quad (46)$$

Als we aannemen dat de hoeveelheid A^* constant blijft geldt:

$$k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0 \quad (47)$$

ofwel

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (48)$$

zodat

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2}{k_{-1} [\text{A}] + k_2} \quad (49)$$

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

We zien aan vergelijking (49) dat als we in de noemer k_2 kunnen verwaarlozen, we de volgende vergelijking voor P krijgen:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2}{k_{-1} [\text{A}]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{A}] \quad (50)$$

Dus moet $k_2 \ll k_{-1} [\text{A}]$ om dit te laten gelden.

d. Cyclopropaan isomeriseert tot propaan 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.

Bekijken van de waardes in de tabel (bijvoorbeeld bij twee keer zo grote begindruk, maar dezelfde verlopen tijd) suggereert direct dat dit een eerste orde proces is. Dat betekent dat algemeen moet gelden:

$$p(t) = p_0 e^{-kt} \quad (51)$$

en dus omgekeerd

$$k = \frac{\ln p_0/p(t)}{t} \quad (52)$$

Dit moet voor alle begindrukken en tijden gelden, dus we verwachten dat voor iedere kolom in de tabel er dezelfde waarde uitkomt.

p_0 (Torr)	200	200	400	400	600	600
t (s) i	100	200	100	200	100	200
p (Torr)	186	173	373	347	559	520
$\ln p_0/p(t)$	0.0726	0.145	0.0699	0.142	0.0708	0.143
k	7.26×10^{-4}	7.25×10^{-4}	6.99×10^{-4}	7.10×10^{-4}	7.08×10^{-4}	7.15×10^{-4}

Dit ligt dicht genoeg bij elkaar om het model juist te laten zijn. De snelheids constante nemen we als gemiddelde van deze waarden: $7.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

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

Nee dat verwacht je niet. Aan de voorwaarde $k_2 \ll k_1[A]$ kan, als de concentratie van A te laag wordt, niet meer voldaan worden.

Voor degenen die tijd over hebben:

Los de onder 1f gevonden vergelijking op met beginvoorwaarde $[A](t = 0) = [A]_0$ en schets de concentratie van A als functie van de tijd.