

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  $[A]$ .

- 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?
- Stel de snelheidsvergelijking (“differential rate law”) op die voor deze reactie geldt.
- Los de vergelijking op met beginconditie  $[A](t = 0) = [A]_0$  (in het begin is alleen monomeer aanwezig).
- 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?
- Wat is de halfwaardetijd van deze reactie? Waarom is na twee keer de halfwaardetijd de concentratie van A niet gelijk aan  $[A]_0/4$ ?
- Hoe verandert de snelheidsvergelijking als door botsingen met A het  $A_2$  weer uit elkaar kan vallen?

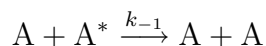
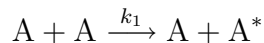
2.  $^{235}\text{U}$  vervalst in  $^{207}\text{Pb}$  met een halfwaardetijd van 704 miljoen jaar.  $^{207}\text{Pb}$  komt alleen voor als (stabiel) afvalproduct van  $^{235}\text{U}$ .

- Wat is de snelheidsconstante voor de (eerste orde) reactie  $^{235}\text{U} \longrightarrow ^{207}\text{Pb}$ ?
- 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?
- In feite vervalst het  $^{235}\text{U}$  in een aantal stappen naar  $^{207}\text{Pb}$ . De meeste tussenproducten leven kort tot zeer kort (ms tot een paar jaar), maar één van de tussenproducten ( $^{231}\text{Pa}$ ) heeft een halfwaardetijd van 33 duizend jaar. Geef een schatting van het percentage  $^{231}\text{Pa}$  in beide rotsfragmenten. (Hint: gebruik de steady state benadering voor het tussenproduct).

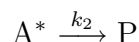
3.a. De snelheidsconstante voor de decompositie van een bepaalde verbinding is  $2.8 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  bij  $30^\circ\text{C}$ , en  $1.38 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  bij  $50^\circ\text{C}$ . Wat zijn de activeringsenergie  $E_a$  en frequentie factor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

- Stel dat de verbinding alleen energie 0 en energie  $E_a$  kan hebben, wat is dan de kans om het molecuul met energie  $E_a$  aan te treffen?
- Onder chemici geldt de vuistregel dat een verhoging van de temperatuur met  $10^\circ\text{C}$  een verdubbeling van de reactiesnelheid geeft. Kan dit altijd waar zijn? Wat betekent dit bij kamertemperatuur voor de orde van grootte van de activeringsenergie?
- De fysische betekenis van de activeringsenergie is hopelijk duidelijk. Zou je ook een fysische betekenis aan  $A$  kunnen toekennen, en zo ja, welke?

4. Voor het mechanisme van unimoleculaire reacties (reacties van het type  $A \longrightarrow P$ ) 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



- Hoe verandert volgens dit mechanisme de hoeveelheid  $A^*$ , m.a.w. wat is  $d[A^*]/dt$ ?
- 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?
- Onder welke condities is  $d[P]/dt$  een eerste orde proces in  $[A]$ ?
- Cyclopropan isomeriseert tot propeen als het verhit wordt tot  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . In de tabel wordt de druk  $p$  van cyclopropan als functie van de tijd gegeven voor een aantal begin-drukken  $p_0$

$p_0$ (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.

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

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.