

1^e MASTER CHEMIE - EXAMENVRAGEN

INDUSTRIËLE CHEMIE (K. Van Hecke)

- Hoe wordt H₂S onttrokken aan industriële processen en hoe kan het verder verwerkt worden?
- Bespreek de emissie van broeikasgassen bij de ammoniaksynthese.
- Waarom dient een bedrijf eerste een FTO-controle uit te voeren alvorens een nieuw project op te starten?
- Pas FISCH toe op de ammoniaksynthese.
- Welke zijn de beschermingsniveaus bij het stoomkraken?
- Juist of fout: de CO₂-reductie bij BASF is een vorm van *greenwashing*. Beargumenteer.
- Zwavelzuur wordt steeds meer en meer gerecycleerd. Bespreek (met chemische reacties) de verschillende stappen bij de recyclage van gebruikt zwavelzuur.
- Bespreek de beschermingsniveaus bij de ramp van Buncefield (2005).
- Waarom wordt de voorkeur gegeven aan zuurgekatalyseerde hydrolyse bij de bereiding van gelatines met een hoger iso-elektrisch punt? Pas deze stelling toe op de industriële bereiding van chocomousse (waarbij gelatines in plaats van eieren worden gebruikt).

SUPERGELEIDENDE MATERIALEN (I. Van Driessche)

- Wat is de structuur van YBa₂Cu₃O₇? Welke invloed heeft het zuurstofgehalte op de structuur? Leg dit uit via de kristalstructuur en met behulp van moleculaire orbitalen.
- Leg uit:
 - MAGLEV
 - *Coherence length*
 - SQUID
- Verklaar zowel elektronisch als met behulp van moleculaire orbitalen de geleidende toestand van YBCO.
- Vergelijk N₂ met He.

GEVORDERDE ANORGANISCHE CHEMIE (R. Van Deun & P. Bultinck)

- Bereken de grondtoestand van Er³⁺.
- Bereken de grondtoestand van Pr³⁺.
- Bepaal de kleur van een Gd³⁺-oplossing (Dieke-diagram wordt gegeven).

- Bepaal de kleur van een waterige perchloraatoplossing van Eu^{3+} (Dieke-diagram wordt gegeven).
- Gegeven zijn twee complexen: bepaal welk van beide de helderste luminescentie heeft (Dieke-diagram wordt gegeven, alsook de triplet-levels van de liganden).
- Verklaar:
 - *Energy gap law*
 - *Phosphor grade lanthanide chemicals*
 - *Heavy atom effect*
 - *Cutting and separating technique*
- Leg de selectieregels uit.
- Gegeven is een Tanabe-Sugano-diagram zonder de termen 3P, 3F, ... Vul het diagram juist aan. Bepaal voor welke d(n)-configuratie dit diagram bestaat (keuze uit n = 3 of 9).
- Bespreek het Jahn-Teller-effect en teken een UV-spectrum van deze d(n) als het Jahn-Teller-effect optreedt.
- Aanvullen van een correlatiediagram. Leg uit op welke 2 regels dit gebaseerd is.

MOLECULAIRE FYSISCHE CHEMIE (Z. Hens)

- Mondeling:
 - Bespreek de figuur van de Fermi-Dirac-statistiek bij 0 K en 298 K
 - Bespreek de figuur van het potentiële energie-oppervlak van de reactie tussen diwaterstof en een waterstofaatom
 - Bespreek de figuur van de femtochemie
- Bespreek ontmenging bij een mengsel van 2 componenten, in termen van het roostermodel.
- Gegeven is een grafiek van het energieverloop in functie van de torsiehoek Θ over de middelste C-C-binding in butaan. Leid, op basis van de grafiek en de vergelijking van Eyring (wordt gegeven), een uitdrukking af voor de reactiesnelheidsconstante voor de overgang van de anti- naar de gauche-conformatie. Noem daarbij de torsie-vibratiefrequentie van de anti-conformatie en gauche-conformatie respectievelijk ν_a en ν_g (veronderstel dat alle andere vibrationele, rotationele en elektronische niveaus onafhankelijk zijn van de torsiehoek). Bepaal tevens de waarde van de reactiesnelheidsconstante. Veronderstel dat men 1 mol butaan bereidt in de anti-conformatie: leid af hoe lang het duurt voordat het systeem in evenwicht is met zijn gauche-conformatie.
- Valentiebindingstheorie introduceert een kijk op chemische reactiviteit die de rigoureuze behandeling op basis van potentiële energie-oppervlakken wil verzoenen met meer intuïtieve modellen. Leg uit aan de hand van nucleofiele substitutiereacties.
- Bespreek diffusie en leg het verband uit met random fluctuaties (Einstein-Smoluchowski). Breng dit in verband met de wet van Fick.
- Gegeven is de volgende reactie: $\text{H}^\cdot + \text{H-X} \leftrightarrow \text{H-X} + \text{H}^\cdot$ (met H^\cdot een waterstofradicaal). Daarbij stelt X een halogeen voor. Verklaar op een kwalitatieve manier en met behulp van valentiebindingstheorie (VBCM) de trend waarbij van fluor naar jood een lagere

activeringsenergie en lagere bindingsenergie wordt waargenomen. Een grafiek met de Morse-curve voor H₂ wordt daarbij gegeven.

CHEMOMETRIE (K. Strijckmans)

- Verklaar de volgende begrippen (in 10 tot 20 woorden):
 - *Simultane optimalisatie*
 - *Z-score*
 - *A posteriori-toets: Scheffé*
 - *Communaliteit*
 - *Conditionele probabilliteit*
 - *Verwarring*
 - *Heteroscedasticiteit*
 - *Gecombineerde onzekerheid*
 - *Mahalanobis-afstand*
- Beschouwen we een set van n metingen die worden uitgezet in een grafiek. We passen hierop lineaire regressie toe en bekomen een polynoom $y(x)$ als kalibratiecurve (bijvoorbeeld een rechte). We mogen de meervoudige correlatiecoëfficiënt R^2 niet gebruiken om te testen of het bekomen model correct is of niet. Waarom niet? Wat moeten we dan wel doen om dit te testen?
- Vergelijk principale componentenanalyse met discriminatie-analyse.

MILIEUCHEMIE (W. Baeyens, VUB)

- Bespreek het nitraatmodel bij de studie van diagenetische processen. Baseer u daarbij op de verticale concentratiegrafiek.
- Bespreek de verschillende afbraakmechanismen van ozon.
- CALUX is een methode die ons in staat stelt om dioxines en verwante verbindingen, zoals polycyclische aromatische koolwaterstoffen en PCB's, te analyseren. Hoe werkt deze methode en wat wordt er precies mee bepaald?
- Bespreek de productie van bio-ethanol.
- Geef en bespreek de stikstofcyclus in waterig milieu.

POLYMEERMATERIALEN (F. Du Prez & P. Dubrue)

GEDEELTE PROF. DU PREZ

- Mondelinge vraag over DSC:
 - Bespreek het principe, de toepassingen en de limitaties van DSC.
 - Teken een DSC-thermogram van een semi-kristallijn polymeer dat traag is afgekoeld vanuit een smelt tot zijn optimale kristallisatietemperatuur en, na lange tijd, verder is afgekoeld tot onder zijn T_g . Teken een tweede DSC-curve van datzelfde semi-kristallijn polymeer, maar dat nu snel is afgekoeld uit zijn smelt tot onder zijn T_g en 10 keer sneller opgewarmd wordt als het andere.
 - Welke informatie kan men afleiden uit een DSC-thermogram van een polymeernetwerk dat voor 50% bestaat uit semikristallijn polymeer A en 50% amorf polymeer B (met een T_g hoger dan het smeltpunt van polymeer A)? Doe dit voor een homogeen en een heterogeen netwerk. Leg ook de link naar de experimenten die tijdens het practicum werden uitgevoerd (*shape memory materials*).
- Beschrijf de rubbertoestand in het algemeen en specifiek voor een ge vulkaniseerd rubber en een thermoplastisch elastomeer. Behandel daarbij de begrippen energie- en entropie-elasticiteit. Teken de curve waarin $\log(E)$ versus de temperatuur wordt uitgezet voor een sterk, matig en ongevulkaniseerd rubber. Licht de invloed van de vernettingsgraad op de glastransitietemperatuur en op het verloop van $\log(E)$ boven T_g toe. Bespreek welke factoren het begin van het rubberplateau beïnvloeden.
- Beschrijf waarom de smeltviscositeit zo belangrijk is in de verschillende stappen van de polymeerverwerking. Bespreek in die context ook met de nodige grafieken of figuren de invloed van het moleculair gewicht, de afschuifsnelheid en de temperatuur op deze smeltviscositeit.
- Bespreek gedetailleerd de verschillende modellen om visco-elastisch gedrag van polymeren te verklaren. Licht daarbij het begrip 'kruip' toe en beschrijf hoe dit kan vermeden of verminderd worden. Geef ook aan waarom kruip belangrijk kan zijn voor bepaalde polymeren.

GEDEELTE PROF. DUBRUEL

- Verklaar, startend vanuit de structuur van PDMS, hoe dit lineair polymeer omgezet kan worden in een 3D-netwerk. Geef aan waarom deze materialen RTV-materialen genoemd worden. Bespreek tevens een toepassing van PDMS en leg daarbij de link naar de T_g van dit materiaal. Geef een techniek waarmee men de T_g van een polymeer kan bepalen en bespreek het principe van de techniek.
- Bedenk een polymeer, afgeleid van een gelatine, dat oplost boven de lichaamstemperatuur (37°C) en beschrijf hoe zo'n polymeer gemaakt zou kunnen worden. Bespreek de oplosbaarheid ervan in functie van de temperatuur en licht de thermodynamische implicaties van dit oplosproces toe.

- Bedenk een polymeer (hydrogel) waarmee condensatie op een dekzeil kan verholpen worden. Waarom zou dit een LCST dan wel een UCST polymeer moeten zijn?
- Bespreek enkele manieren waarop het succes en de homogeniteit van een polymeercoating op een titaniumplaatje kan verbeterd worden.
- Bespreek kort (maximaal ¼ A4-blad) de volgende termen of polymeren (structuur, synthese, eigenschappen, ...) en geef zo mogelijk een toepassing:
 - Poly(styreen-co-butadieen)
 - Pluronic
 - PLA
 - PDMS voor tandheelkundige toepassingen
 - F127
 - Polyimiden

OPPERVLAKANALYSE (A. Adriaens & H. Terryn)

GEDEELTE PROF. ADRIAENS

- Bespreek: *thermionic triode emission*. Waarom wordt LaB_6 als filament gebruikt? Geef de voor- en nadelen. Zijn er nog andere filamenten op de markt?
- Met welke techniek, die gebruik maakt van ionenbombardement, zou je bepalen uit welke molecule een dunne organische laag (bovenop een bepaalde matrix) bestaat?
- Bespreek de figuur van de *tandem accelerator* bij PIXE.
- Wat gebeurt er als een klein ion van 20 keV een oppervlak bereikt? Bespreek het verschil in ionenstraal bij SIMS en RBS. Leg uit: *nuclear stopping* en *electronic stopping*. Bespreek ook het verschil tussen destructief, niet-destructief en niet-invasieve methoden.
- Hoe verandert het interactievolumen, aantal BE en doorgelaten elektronen wanneer:
 - De energie van de elektronenstraal daalt van 20 naar 10 keV
 - Het staal uit koolstof in plaats van koper bestaat
 - De dikte van het staal afneemt van 10 μm naar 0,1 μm
 - De hoek wijzigt van 90° naar 20°

GEDEELTE PROF. TERRYN (VUB)

- Bespreek de diepteprofilering bij AES. Hoe verkrijgt men een spectrum waarin concentratie versus diepte wordt uitgezet? Wat leert dit spectrum ons? Bespreek dieptebereik.
- Bespreek AFM en STM en maak een vergelijking tussen beide technieken. Wat is het voordeel dan wel het nadeel van deze uit te voeren in hun normale omgeving? Geef ook enkele toepassingen van de technieken.
- Is het mogelijk om de chemische toestand bij XPS te bepalen? Hoe doet men dit? Waarom wil men chemische bindingen analyseren?
- Bespreek het verschil in resolutie tussen XPS en AES.

VATESTOFCHEMIE (I. Van Driessche, P. Van Der Voort & Z. Hens)

GEDEELTE PROF. VAN DRIESSCHE

- Gegeven is het fasendiagram van MgO en SiO₂. Bepaal de hoeveelheid vloeistof, de samenstelling van de vloeistoffase en de samenstelling van de vaste fase.
- Een figuur uit hoofdstuk 4 wordt gegeven: benoem de verschillende defecten (substitutie, interstitieel, vacante positie, dislocatie, ...)
- Waarom is MgO beter dan magnesium voor technologische toepassingen? Geef de voor- en nadelen.

GEDEELTE PROF. VAN DER VOORT

- Gegeven het volgende syllogisme: zeolieten zijn superzuren, MOFs zijn superzeolieten; conclusie: MOFs zijn superzuren.
 - Wat wordt verstaan onder een superzuur? Geef een definitie en verklaar waarom zeolieten superzuren zijn. Toon dit aan met een tekening.
 - Wat is de toepassing hiervan?
 - Klopt het syllogisme dat werd voorgesteld? Waarom wel/niet? Geef een chemische verklaring.
- Verschillende adsorptie-isothermen worden gegeven: geef het type en geef aan welke hysteresis aanwezig is. Koppel met de juiste structuren (mcm-41; mcm-48; mof-5; silicagel; sba-15 en sba-16).
- Verklaar kort:
 - *Apodization*
 - *Connes advantage*

GEDEELTE PROF. HENS

- Boornitride (BN) vormt hexagonale zesringstructuren, analoog aan grafeen.
 - Is dit een halfgeleider of een geleider? Toon aan met behulp van *tight binding wavefunction theory*.
 - Als het verschil tussen de $\epsilon(p)$ van stikstof en boor 5 eV bedraagt, wat is dan de grootte van de bandgap? Geef het absorptiespectrum hiervan.
 - Boornitride kan ook nanotubes vormen. Is het mogelijk om hiermee LED's te maken en bespreek hoe dit in elkaar zou zitten. Kunnen de nanostructuren ook gebruikt worden als zonnecellen?

POLYMEREN VOOR BIOGERELATEERDE TOEPASSINGEN (P. Dubruel)

- PCL ondergaat slechts zeer traag degradatie. Hoe zou je dit oplossen? Geef twee methoden: een methode met betrekking tot PCL zelf en een andere methode met betrekking tot een ander polymeer. Bespreek hoe je dit ander polymeer zou maken.
- Hoe kan men een polymeer meer flexibel maken? Hoe kan men achteraf bewijzen dat het polymeer in kwestie ook effectief flexibeler is geworden?

MEDICINALE CHEMIE (S. Ballet, VUB)

- Bespreek aan welke voorwaarden een ideaal geneesmiddel moet voldoen.
- Geef drie voorbeelden van aandoeningen aan het centraal zenuwstelsel.
- Bespreek de farmaceutische, farmacokinetische en farmacodynamische fase in de ontwikkeling van een geneesmiddel.
- Bespreek gedetailleerd excretie van geneesmiddelen.
- Geef aan hoe men kan nagaan of een ligand een antagonist is ten opzichte van een bepaalde receptor.
- Structurele rigidificatie wordt veelvuldig toegepast bij het ontwikkelen van een geneesmiddel. Geef aan waarom dit belangrijk is en bespreek het fenomeen op een thermodynamisch niveau. Geef aan welke rol enthalpie en entropie hierin spelen.
- Een chemische structuur van een geneesmiddel wordt gegeven: geef aan welke vormen van rigidificatie te onderscheiden zijn en welke plaatsen in de molecule vatbaar zijn voor fase I-metabolisatie. Bespreek hoe dit laatste zou kunnen worden tegengegaan. Hoe zou men het geneesmiddel via *controlled release* kunnen toedienen?

ARCHEOMETRIE (P. Vandenaabee, A. Adriaens & F. Vanhaecke)

GEDEELTE PROF. VANDENABEELE

- Obsidiaan:
 - Geef de chemische samenstelling, het type materiaal en de geologische afkomst.
 - Voor welke archeologische zaken werd obsidiaan gebruikt?
 - Geef 2 grote archeologische vragen voor obsidiaan en hoe deze beantwoord kunnen worden.

GEDEELTE PROF. ADRIAENS

- Vergelijk hoogovens met laagovens.
- Bespreek de verschillende stappen in conservatie. Hoe vindt dit plaats bij de Mary-Rose?

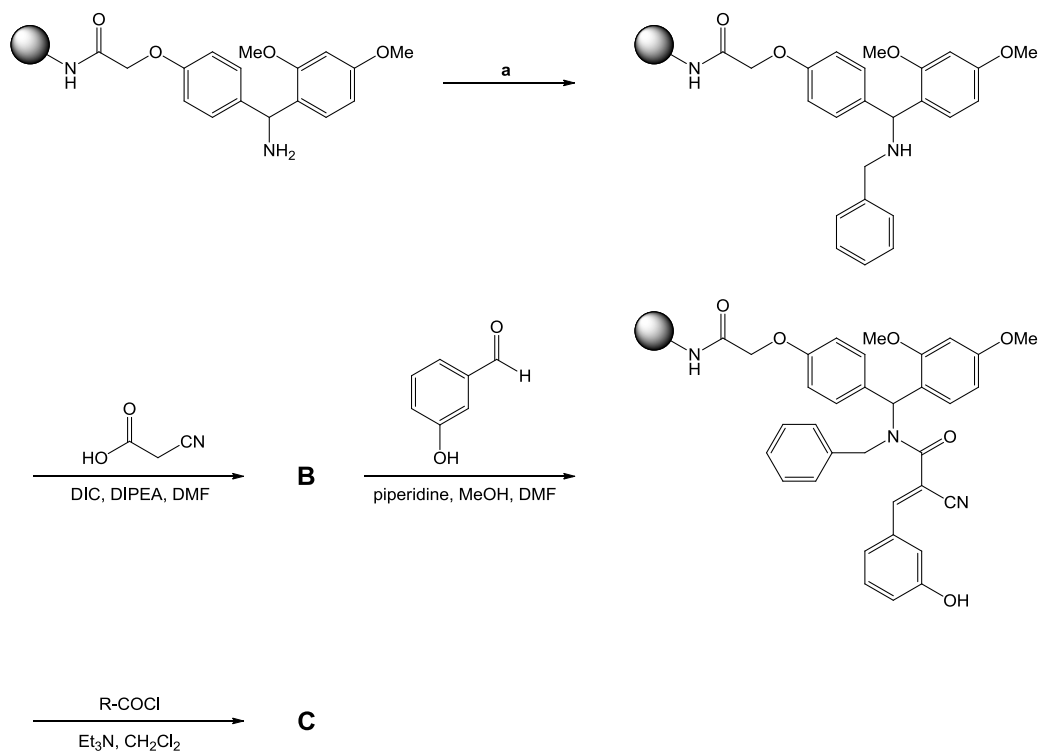
GEDEELTE PROF. VANHAECKE

- Koolstof-14-datering met AMS:
 - Geef het fundamentele voordeel van AMS ten opzichte van radiometrie.
 - Wat veroorzaakt spectrale interferentie voor ^{14}C -detectie en hoe wordt dit aangepakt in AMS?
 - Hoe wordt een wolstaal voorbereid en hoe wordt er omgegaan met *modern C*-contaminatie?
 - Voor welke voorwerpen wordt ^{14}C -datering met AMS toegepast?
 - Wat kan een oorzaak zijn voor foute ouderdomsdatering bij AMS? Hoe wordt er hiervoor gecorrigeerd?

TRENDS IN ORGANISCHE CHEMIE (A. Madder & R. Hoogenboom)

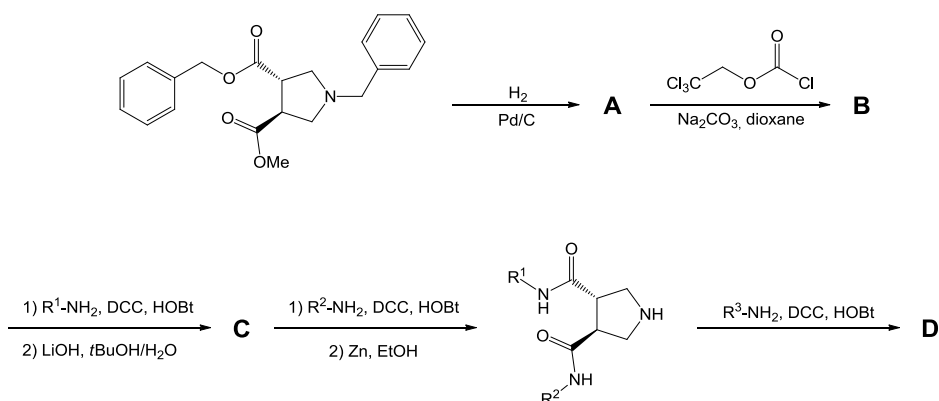
GEDEELTE PROF. MADDER

- Beschouw volgend reactieschema:

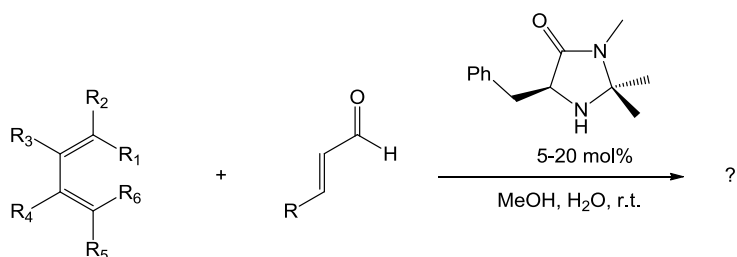


- Gevraagd:
 - Vervolledig het schema: beschrijf de reactieomstandigheden voor **a** (benodigde bouwstenen, reagentia en solvent).
 - Geef de structuur van verbindingen **B** en **C**. Welke reactie grijpt plaats bij de behandeling van **B** met piperidine en het gesubstitueerde hydroxybenzaldehyde?
 - Welk reagens zou gebruikt kunnen worden om het product van de vaste fase te verwijderen? Leg uit hoe dit in zijn werk gaat.

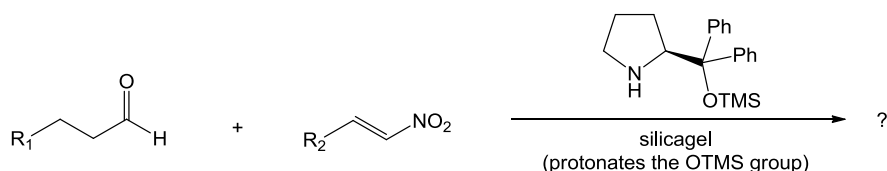
- Beschouw volgend reactieschema:



- Gevraagd:
 - Geef de structuur van reactieproducten **A**, **B**, **C** en **D**
 - Geef het mechanisme voor de omzetting van **B** naar **C**
- Geef de structuur van het voornaamste product dat gevormd wordt en verklaar de stereochemie :

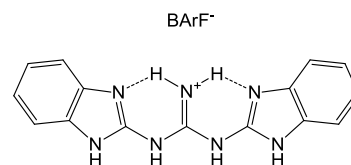


- Geef de structuur van het voornaamste product dat gevormd wordt en verklaar de stereochemie :

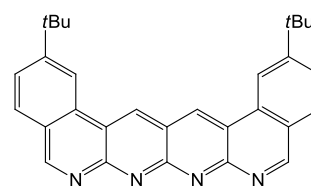


GEDELTE PROF. HOOGENBOOM

- Voor de fragmenten **1** en **2** wordt bij 25°C in chloroform een associatieconstante van 10^{12} opgemeten.
 - Verklaar welke factoren een bijdrage leveren tot een dergelijke hoge waarde.
 - Geef en bespreek kort een techniek die ons in staat stelt zo'n associatieconstante te bepalen.



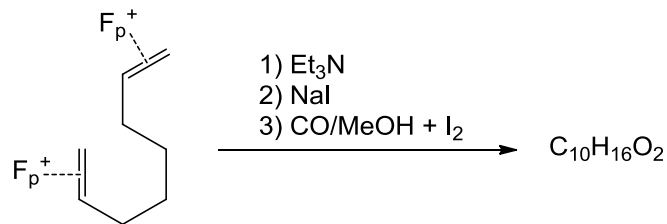
1



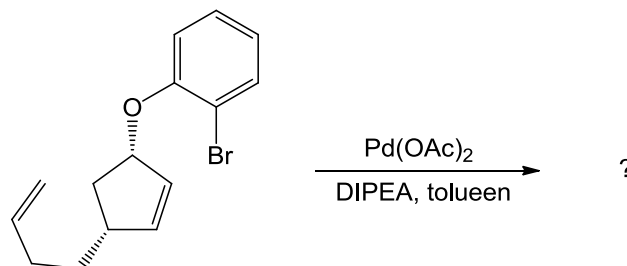
2

ORGANOMETAAL & KATALYSE (J. Van der Eycken)

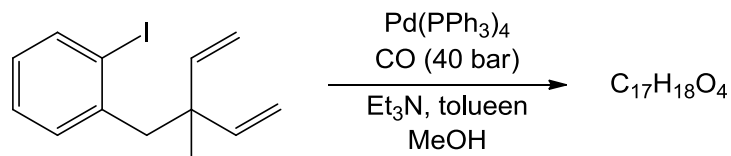
- Geef de structuur van het eindproduct en suggereer een mechanisme:



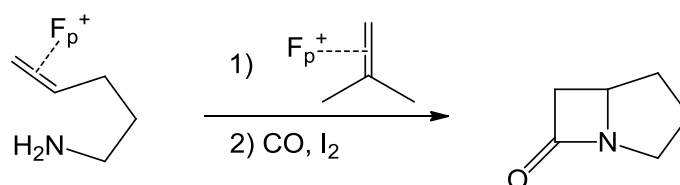
- Geef de structuur van het eindproduct en suggereer een mechanisme:



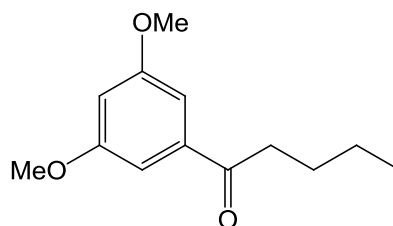
- Geef de structuur van het eindproduct en suggereer een mechanisme:



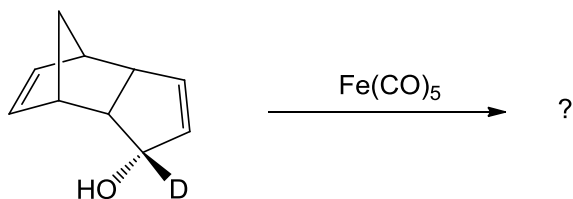
- Suggereer een mechanisme voor de volgende omzetting:



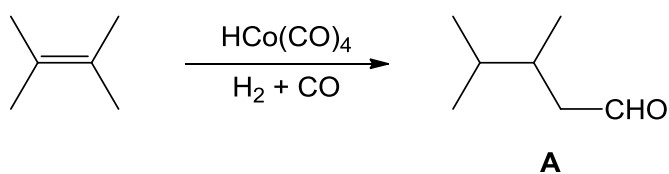
- Stel een korte syntheseroute voor om volgende verbinding te maken, uitgaande van 1,3-dimethoxybenzeen en gebruik makend van transitiemetaalchemie. Geef ook het mechanisme en bespreek eventuele selectiviteitsaspecten.



- Bespreek wat er gebeurt wanneer onderstaande gedeutereerde verbinding behandeld wordt met ijzerpentacarbonyl en vervolgens opgewarmd wordt:



- De hydroformylering van 2,3-dimethyl-2-buteen levert niet het verwachte additieproduct op, maar wel een andere structuur (**A**). Geef een mechanisme voor deze omzetting en een verklaring waarom het normale additieproduct niet gevormd wordt. Geef tevens de structuur van dit verwachte additieproduct.



- Geef de structuur van het eindproduct en suggereer een mechanisme:

