

3^e BACHELOR CHEMIE - EXAMENVRAGEN

ELEKTROCHEMISCHE ANALYSEMETHODEN (A. Adriaens)

- Wat gebeurt er met de 3 overpotentialen wanneer:
 - De werkelektrode geroteerd wordt?
 - De referentie-elektrode gesplitst worden in een tegenelektrode en een referentie-elektrode (dus 3 elektroden in de cel)?
 - De transfercoëfficiënt stijgt/daalt?
 - Het transportgetal stijgt/daalt?
 - Het reactieproduct een onoplosbaar bestanddeel vormt (zoals AgCl)?
 - De werkelektrode en referentie-elektrode dicht bij elkaar worden gebracht?
 - De dubbellaagcapaciteit stijgt?
 - De werkelektrode wordt vervangen door een reeks elektrisch gekoppelde ultra-micro-elektroden, maar waarbij het totale oppervlak gelijk blijft?
- Beschouw een elektrochemische cel waarbij het kathode- en anodecompartiment zijn gescheiden (wel elektrisch verbonden via bijv. een zoutbrug). Beide compartimenten bevatten een loodelektrode die is gedompeld in een specifieke oplossing:
 - De eerste oplossing (Pb₁) bevat 1 mol L⁻¹ NaNO₃ en 2 mmol L⁻¹ Na₂SO₄
 - De tweede oplossing (Pb₂) bevat 1 mol L⁻¹ NaNO₃ en 1 mmol L⁻¹ Pb(NO₃)₂

Gegeven is dat:

- Na⁺, SO₄²⁻ en NO₃⁻ elektrochemisch niet actief zijn (ze worden dus niet geoxideerd of gereduceerd)
- Pb²⁺ een onoplosbare verbinding vormt met SO₄²⁻, waarvan het oplosbaarheidsproduct 10⁻⁸ bedraagt
- Alle optredende elektrochemische reacties als reversibel mogen beschouwd worden (behalve oxidatie en reductie van water)
- De limietstroomdensiteiten voor de oxiderende of reducerende species 1 mA cm⁻² bedragen voor een concentratie van 1 mmol L⁻¹

Gevraagd is om de optredende reactie(s) te noteren wanneer een gegeven stroomdensiteit doorheen de cel wordt gestuurd:

ANODE KATHODE	Stroomdensiteit (mA cm ⁻²)	Reactie(s) aan de anode	Reactie(s) aan de kathode
Pb ₁ Pb ₂	5		
Pb ₂ Pb ₁	3		

- Een ijzerstaaf van 400 gram wordt ondergedompeld in een neutrale koper(II)sulfaat-oplossing. Na enige tijd wordt vastgesteld dat er koper is afgezet op de ijzerstaaf. De staaf wordt uit de oplossing gehaald, gedroogd en gewogen. Er wordt een massa van 402 gram genoteerd. Hoeveel koper is er afgezet?
- Bereken de polarisatie van de reductie van waterstofionen wanneer men weet dat de kathodische stroom 0,35 mA bedraagt en de uitwisselingsstroomdensiteit i_0 gelijk is aan 8 A/m^2 . Het oppervlak van de werkelektrode bedraagt 5 cm^2 . Aangezien de loopsnelheid van waterstofionen zeer groot is, mag de concentratiepolarisatie verwaarloosd worden; idem voor de ohmse polarisatie (wegens lage stroom).
- Voor een concentratiebepaling van een sporelement ($50 \text{ }\mu\text{g/L}$) met een diffusiecoëfficiënt van $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ wordt aan een hemisferische ultra-micro-elektrode met een oppervlakte van $600 \text{ }\mu\text{m}^2$ een limietstroomdensiteit van 2 A/m^2 gemeten. Wat is de limietstroomdensiteit wanneer de elektrode verkleind wordt tot een oppervlakte van $300 \text{ }\mu\text{m}^2$? Wat is het verschil in tijd vooraleer de steady state-toestand bereikt wordt?

KRISTALCHEMIE (D. Depla)

- Bespreek de 2 basiswetten van de kristallografie en licht hun gevolgen toe.
- Leid de wet van Bragg af op 2 manieren. Bespreek het verschil tussen de twee.
- De intensiteit van gediffracteerde straling is afhankelijk van verscheidene factoren, waaronder de temperatuursfactor (Debye-Waller-factor) en de polarisatiefactor. Wat zijn de andere factoren, bespreek ze en leid ze af.
- Mondeling:
 - Teken de stereografische projectie van een puntgroep ($6m2$, $42m$, 32 , $m3m$, $43m$).
 - Hoe kan men via de stereografische projectie een kubische puntgroep onderscheiden van andere puntgroepen?
 - Teken de stereografische projectie van een tetraëder. Wat is de puntgroep ervan?
 - Beschouw een orthorhombisch kristal dat in-vlak-oriëntatie vertoont. Teken de poolfiguur voor de (011) -vlakken.
 - Bestaat de ruimtengroep $Pmbm$?
 - Welke types roosters zijn er mogelijk bij een kubisch kristalstelsel?
 - Welke symmetrie-elementen kunnen systematische uitdoving vertonen? Waarom?
- Een ijzer-titanium-hydride-kristal wordt gegeven (met unieke coördinaten van atomen), samen met de ruimtengroep ($P2am$). De tekening met de plaats van de symmetrie-elementen is exact gelijk aan deze van de vlakgroep $p2mg$. Bepaal het kristalstelsel en bepaal ook de intensiteit van de (200) -Braggreflectie, enkel rekening

houdend met de structuurfactor. Gegeven zijn de curves van de atomaire verstrooiingsfactoren van ijzer en titanium in functie van $\sin(\theta)/\lambda$. Die voor het hydride is niet gegeven, omdat deze niet nodig is bij de berekening. Maak eventueel een projectietekening.

- Cupriet (Cu_2O) vertoont symmetrie van het type $Fm\bar{3}m$. Gegeven zijn de unieke atoomcoördinaten van Cu en O. Gevraagd is om de volledige ruimtgroep af te leiden via een projectietekening.

RADIOCHEMIE (K. Strijckmans)

- Bereken de maximale ouderdom van ^{14}C -monster dat met behulp van vloeibare scintillatie kan bepaald worden.
- Vragen over een tekst van de kernramp in Fukushima:
 - Bespreek de INES-schaal
 - Bespreek de stress-test
 - Bespreek welke radionucliden op korte en op lange termijn schade kunnen veroorzaken (zoals mens, dier als milieu)
- Verklaar van begrippen in 10-20 woorden:
 - Thick-target yield
 - Coulomb-barrière
 - Range
 - Stochastische effecten
 - Life timer
 - Detectielimiet
 - Positronstraling (bijvraag: hoe kan men die meten?)
 - Chemische doving
 - Kleurdoving
 - Werkzame doorsnede
 - Radiochemische zuiverheid
 - Specifieke activiteit
 - Radionuclidische zuiverheid
 - Detectie-efficiëntie
 - Effectieve dosis

POLYMEERCHEMIE (F. Du Prez)

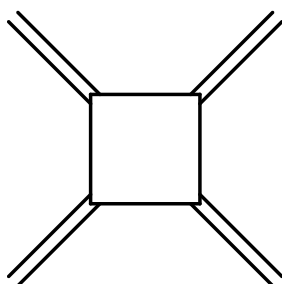
- Bespreek kationische en anionische ring-openings-metathese-polymerisatie en geef van elk 3 voorbeelden (met reactiemechanisme).
- Bespreek ROMP.

- Leid de copolymerisatievergelijking van Mayo en Lewis af.
- Bespreek 3 manieren om via stapsgewijze polymerisatie polyamiden te bereiden en bespreek hoe men via stapsgewijze polymerisatie polyureum maakt. Bespreek hoe men het moleculair gewicht van zo'n polymeer kan beïnvloeden.
- Geef 3 verschillen tussen stapsgewijze en levende polymerisatie.
- Bespreek de initiatie en propagatie van de anionische vinylpolymerisatie. Geef de rol van het oplosmiddel in zo'n polymerisatie.
- Bespreek levende polymerisatie. Geef 4 technieken om aan te tonen dat een polymerisatie levend is.
- Leid de kinetiek van ATRP af.
- Bespreek moleculaire gewicht en molaire gewichtsspreiding bij de stapsgewijze polymerisatie. Leidt de formule van Carothers af.
- Bespreek RAFT en vergelijk voordelen en nadelen.
- Begrippen verklaren:
 - Dampdrukosmose
 - Glastoestand
 - Weekmakers
 - Kinetiek van stapsgewijze polymerisatie
 - Azeotrope polymerisatie
 - MALDI-TOF
 - Ziegler-Natta-katalysator
 - Oplosbaarheidsparameter
 - Ideale statistische kluwen
 - Wet van Kuhn
 - Rubbertoestand
 - Thermoplastisch rubber
 - Niet-Newtoniaans gedrag van polymeersmelten
 - Trommsdorff-effect
 - Verglazingseffect

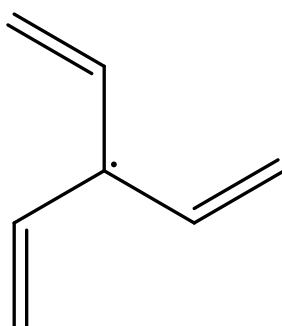
CHEMISCHE BINDING (P. Bultinck)

- Bespreek hoe men een *cis*- en een *trans*-dicarbonylcomplex van elkaar kan onderscheiden op basis van IR- en Raman-spectra.
- Bespreek het angulair overlapmodel van een ML_5 -complex indien
 - Alle bindingen een sigmabinding zijn.
 - Een L-ligand wordt vervangen door een X-ligand dat een pi-donor is. Dit ligand kan axiaal of equatoriaal staan: maakt dit enig verschil?

- Geprotoneerd waterstofgas (H_3^+) kan in 2 conformaties voorkomen: een lineaire en een cyclische. Pas de methode van Hückel toe op beide systemen om een moleculair orbitaaldiagram te bekomen.
- Waarom zijn $\sigma(xz)$ en $\sigma(xy)$ niet-equivalent in de puntgroep C_{2v} ? Geef een puntgroep waarin ze wel equivalent zijn en toon dit aan.
- Mondeling: 5 complexen zijn gegeven en er moet besproken worden bij welk complex men het Jahn-Teller-effect verwacht en of dat sterk of zwak is.
- Geef een vibratie-analyse van het carbonaat-anion.
- Geef een vibratie-analyse van het nitraat-anion.
- Licht in detail het effect van de π -donorliganden versus de π -acceptorliganden toe op de octaëdrische opsplitsingsenergie.
- Leid aan de hand van de atomaire overlapmethode een moleculair orbitaaldiagram af voor de trigonaal bipiramidale structuur (bijv. PF_5).
- Hoe ziet het pi-systeem eruit voor de molecule:



- Hoe ziet het pi-systeem eruit voor de radicalaire molecule:



- Beschouw benzeen in zijn meest symmetrische vorm en voer een gedetailleerde vibratie-analyse uit. Onderzoek de vibraties op hun spectroscopische observeerbaarheid. Eén van deze vibraties brengt benzeen naar de structuur van 1,3,5-cyclohexatrieen. Welke is dat?

FYSISCHE CHEMIE II (K. Strubbe)

- Wat is een brandstofcel? Bespreek de werking ervan. Wat is de efficiëntie in vergelijking met de elektriciteitsproductie bij fossiele brandstoffen?
- Bespreek de Li-ion-batterij.
- Adsorptie: de grafiek van Langmuir-Hinschelwood is gegeven. Geef het mechanisme en verklaar.
- Leidt de limietwet van Debye-Hückel af, startend vanuit de potentiaalverdeling rond een ion.
- Bespreek de fotochemische synthese van HCl.
- Bespreek diffusiepotentiaal.
- Geef het verband tussen molaire geleidbaarheid en concentratie. Vergelijk dit voor sterke en zwakke elektrolyten (bv. KCl versus azijnzuur).
- Bespreek de Ag/AgCl/Cl⁻-elektrode.
- Werk een mechanisme uit voor een reactie $2A + B \rightarrow P$, waarvan de reactiesnelheid afneemt met toenemende temperatuur.
- Bespreek bij elektrolyten de afname van de vrij enthalpieverandering bij ionen door ionaire interacties. Toon aan dat deze stabiliteit evenredig is met de ionensterkte.