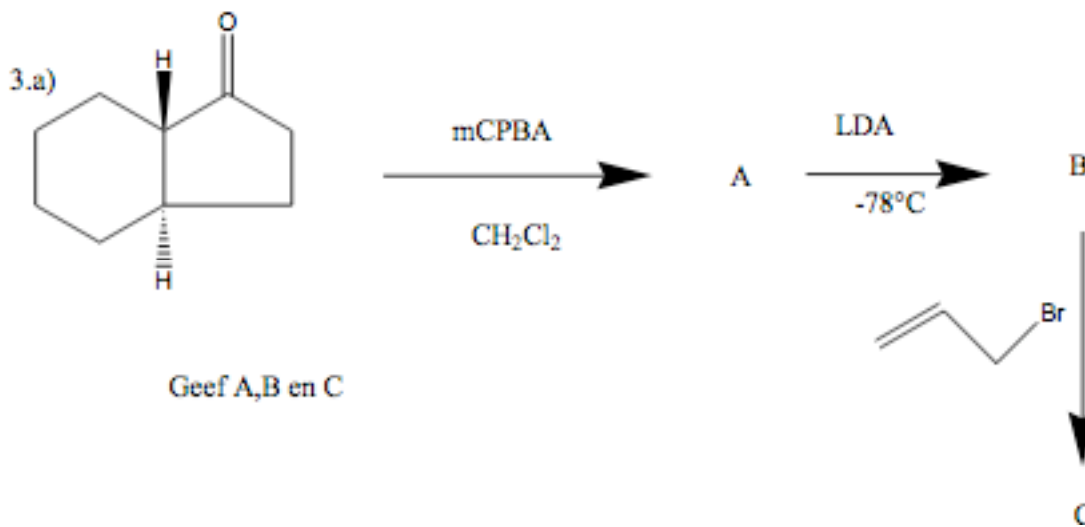
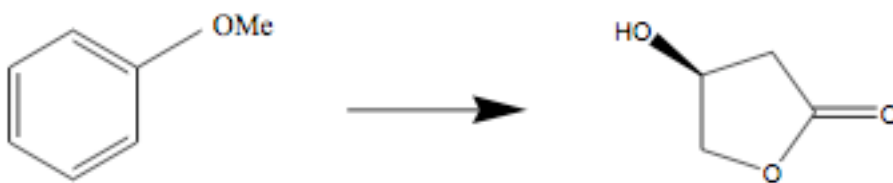
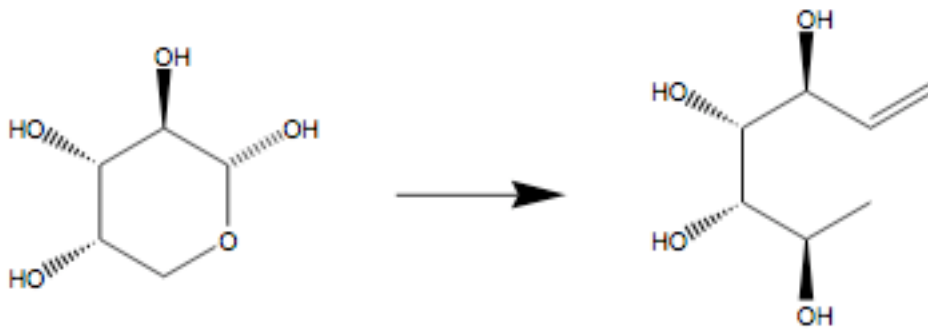
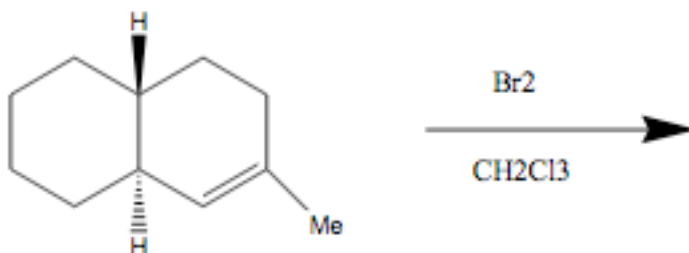
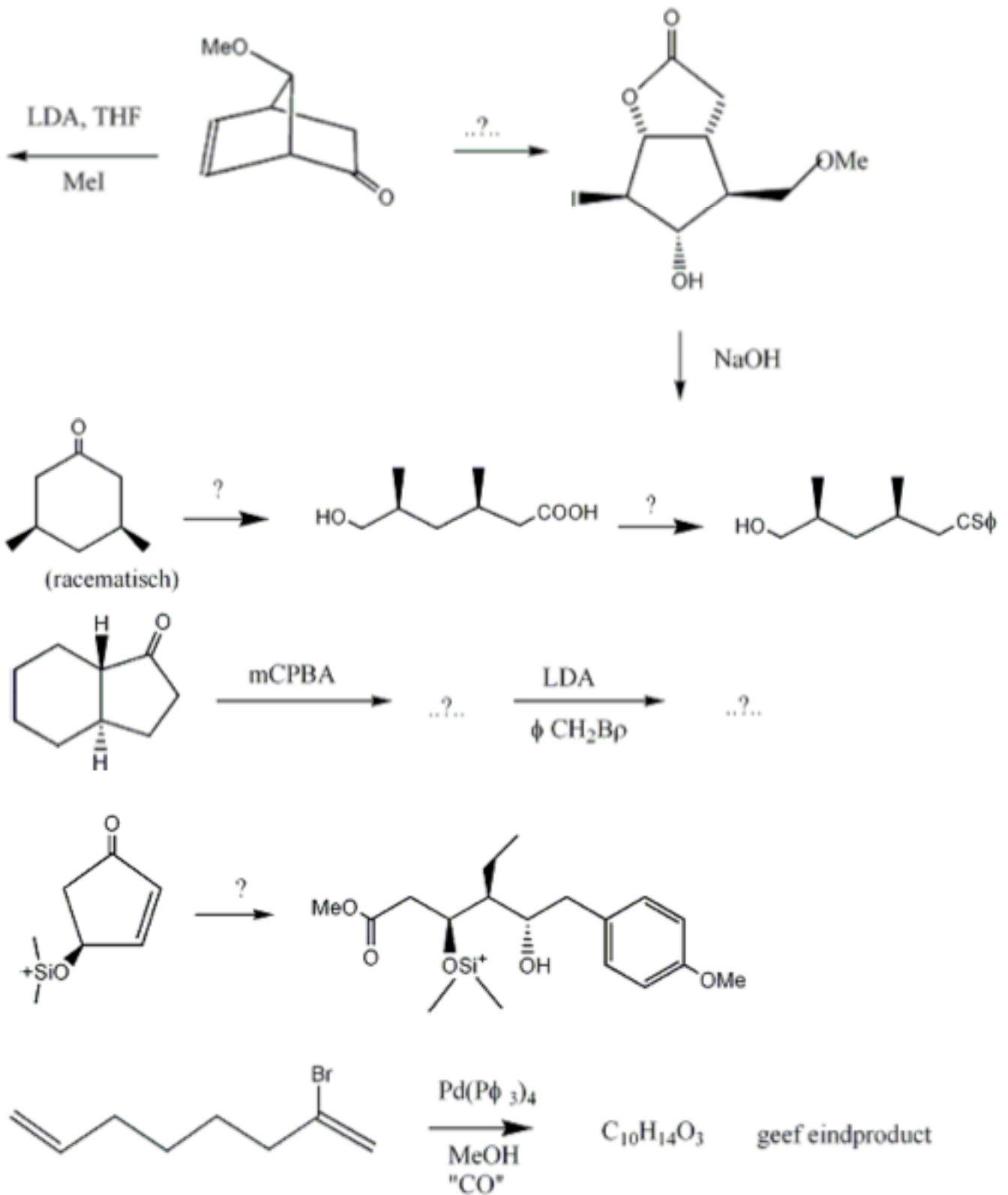


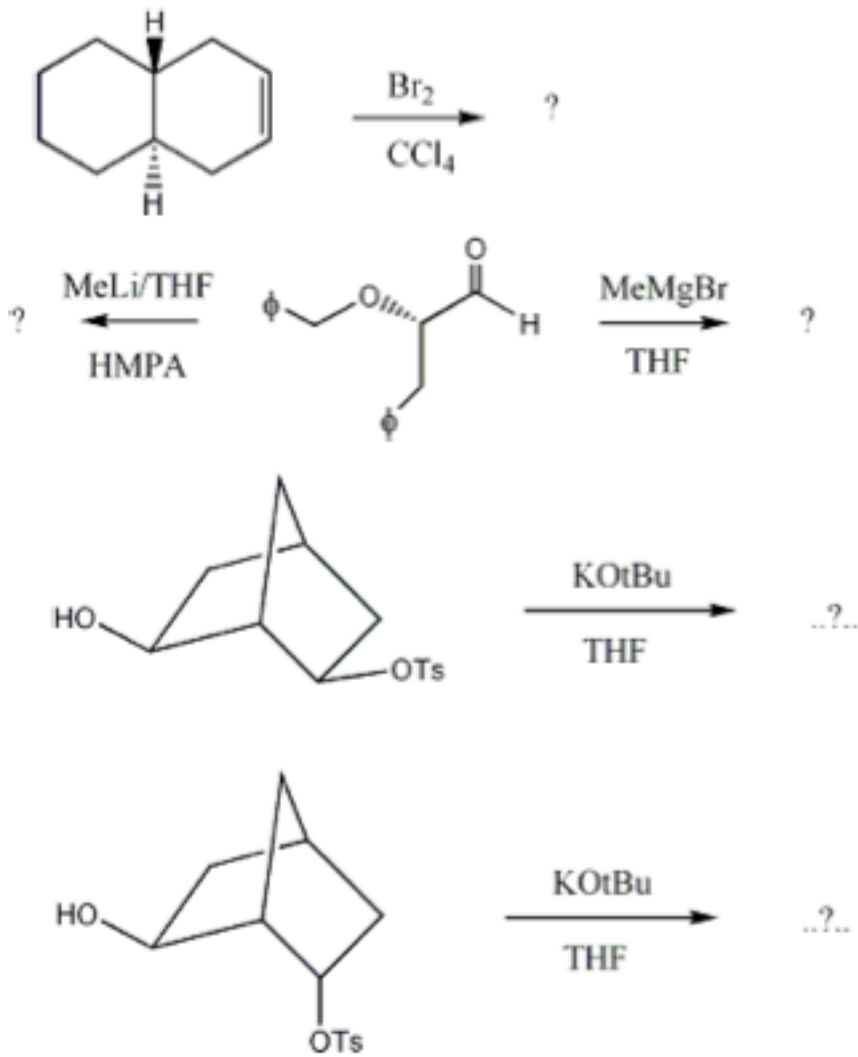
Organische Synthesemethoden



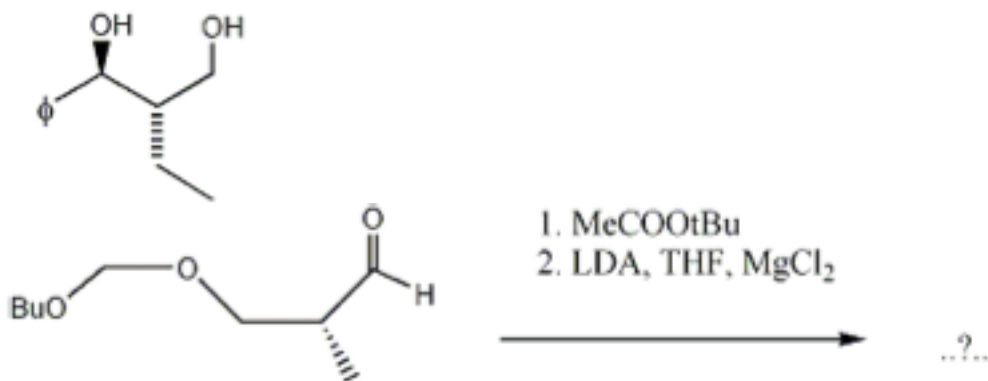
Geef A,B en C



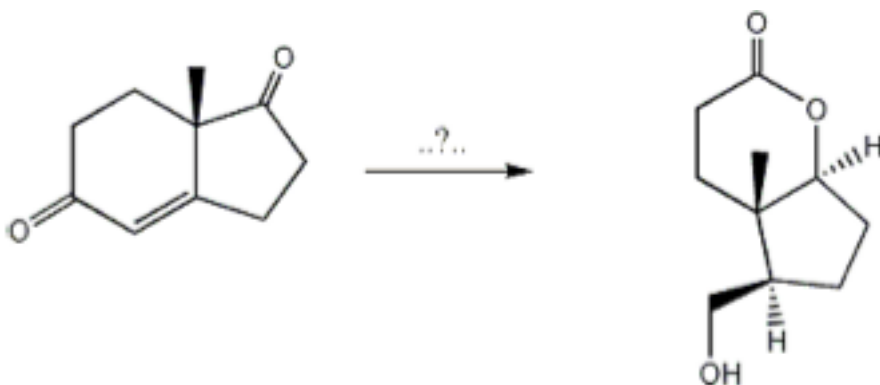
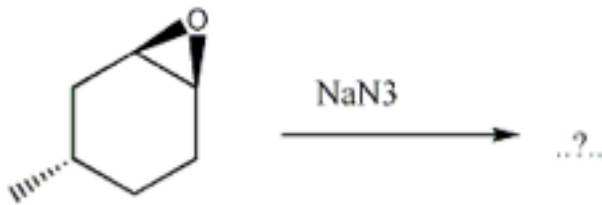
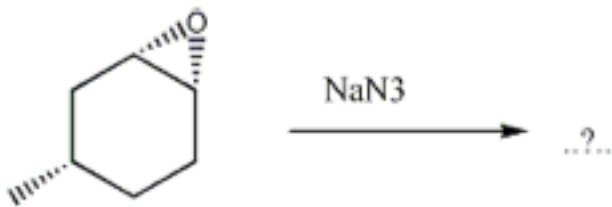
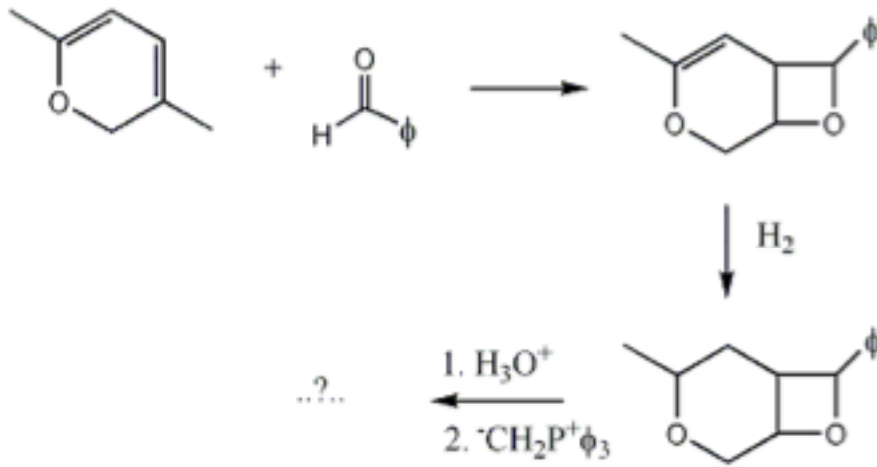


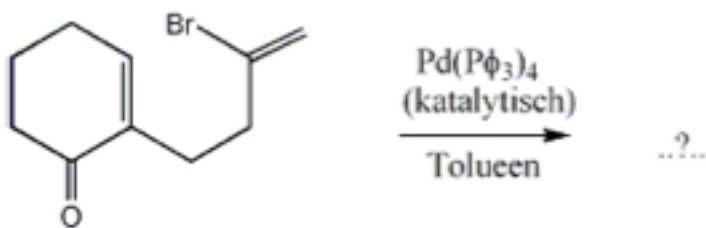
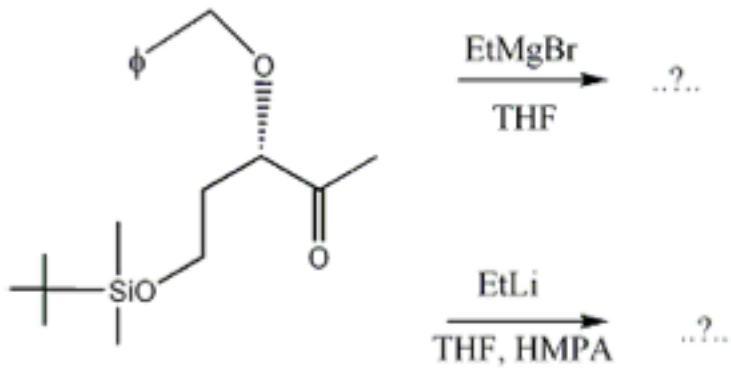


werk de synthese uit voor:

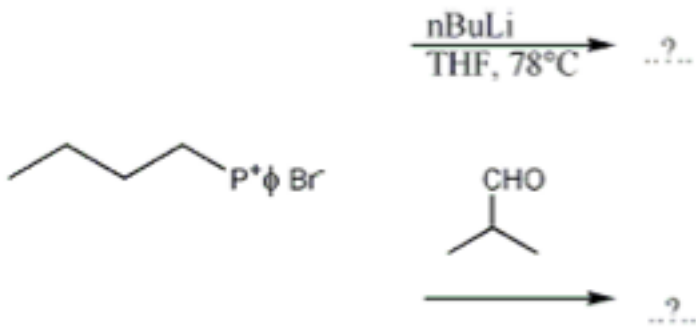


Geef de stereochemie en het eindproduct:

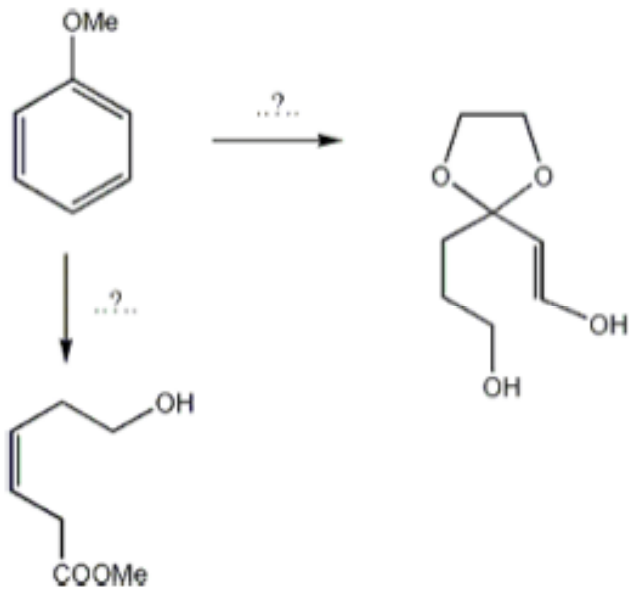




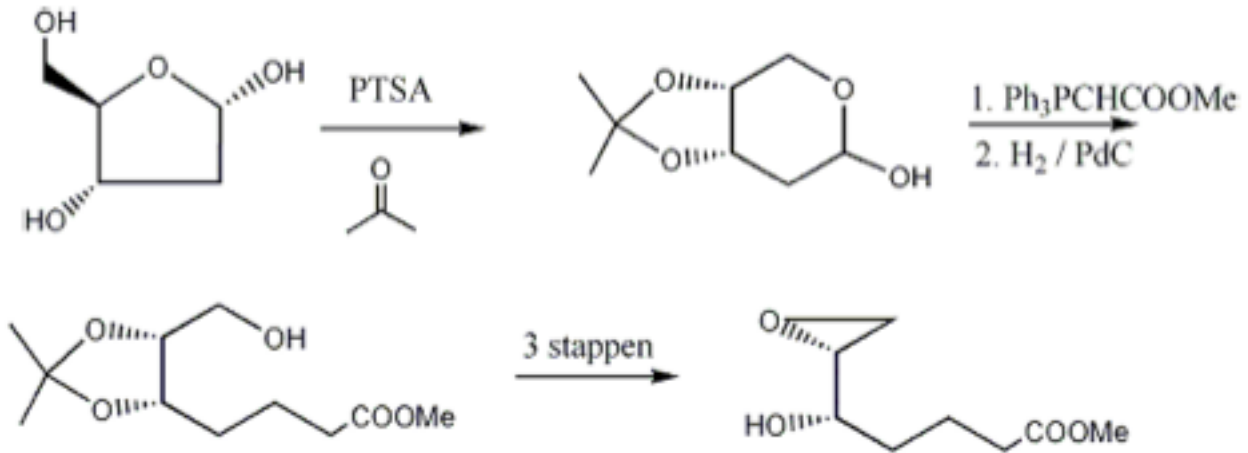
Wat is het hoofdproduct en hoe kunnen we de selectiviteit verbeteren?



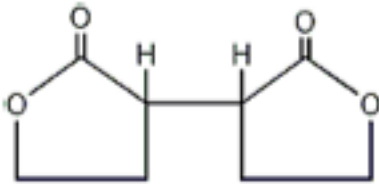
Werk uit:



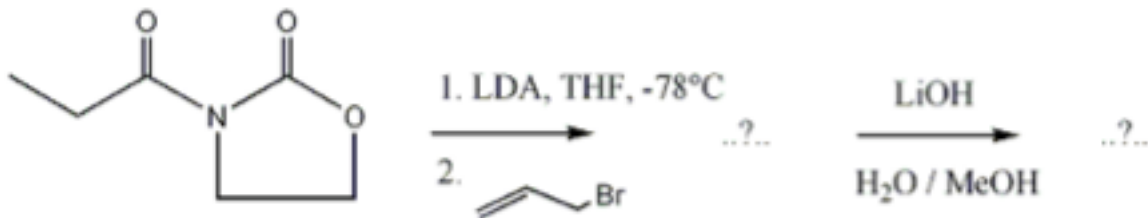
Verklaar volledig en vul aan:



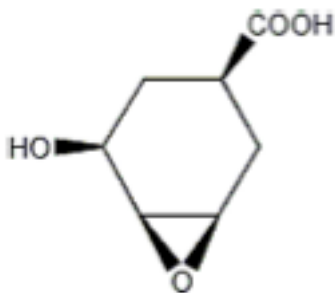
Geef de selectieve bereiding van het erythro- en threo-isomeer.



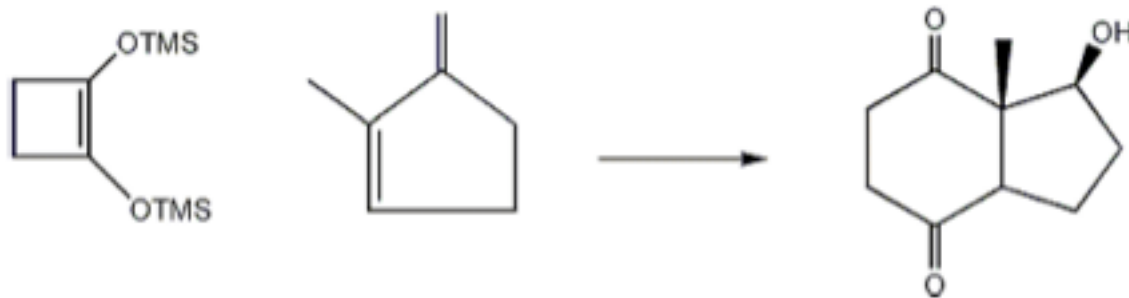
Verklaar volledig



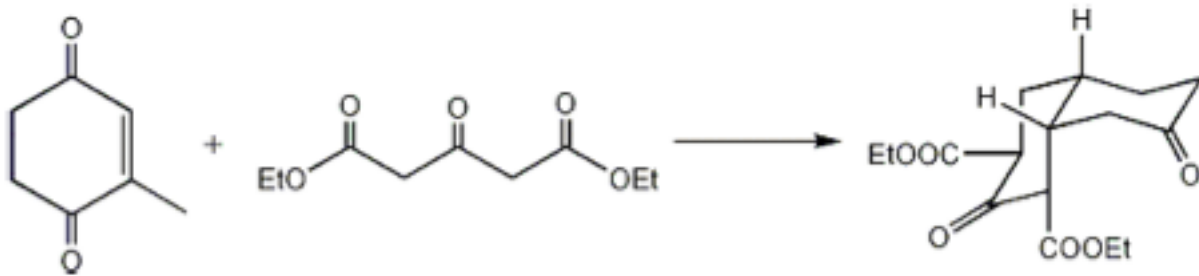
Probeer diastereoselectief te bereiden:



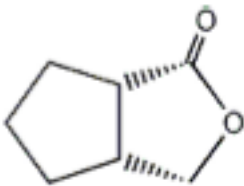
Leg uit:



Welke reacties?



Hoe bereid je dit enantiomeer zuiver?



Kwantumchemie

- Beschrijf het variatietheorema aan de hand van lineaire variatiefunctie.
- Grondtoestand : $s^2 p^6 d^1$
Aangeslagen toestand $s^2 p^5 d^2$
Bepaal van beide toestanden de termen.
- Verklaar/bespreek kort:
 - Elektronendensiteit
 - Wat betekent het fysisch dat twee operatoren niet commuteren?
 - Het complete set postulaat
 - De perturbatiehamiltoniaan
 - Exclusiprincipe
 - Elektronische hamiltoniaan
- Overgang tijdsafhankelijke/tijdsonafhankelijke schrödingervergelijking
- Exchange integraal
- Coulomb operator
- Slaterdeterminant
- Bereken de tweede energiecorrectie en tweede golffunctiecorrectie voor niet-gedegeneerde toestanden.
- Bespreek de aangeslagen toestanden van He via de perturbatiemethode.
- Vergelijk de termen van $s^2 d^2$ met $s d^3$.
- Energie van waterstofgas H_2 berekenen via slaterdeterminant + eigenschappen slaterdeterminant.
- Bespreek spin-orbitaal interactie (in détail, dus ook commutatie-eigenschappen uitleggen) + Bespreek LS enjj-koppeling.
- Vergelijk pp met p^2 .
- Geef de eerste orde golffunctiecorrectie via de perturbatietheorie voor gedegeneerde toestanden.
- Geef de termen voor een d^8 configuratie, leg uit hoe je hieraan komt en rangschik volgens energetische waarden.
- Geef de 2e orde energiecorrectie weer voor niet gedegeneerde toestanden
- Bespreek de aangeslagen toestanden van Helium via de perturbatiemethode
- Leid de mogelijke toestanden af voor een $p^5 d^2$ configuratie en zeg welke de laagste en de hoogste in energie zijn
- Leid de 2e orde golffunctie en de 2e orde energiecorrectie af via de perturbatietheorie voor niet-gedegeneerde toestanden
- Werk de Hartree-Fock vergelijking uit voor een 2e- systeem uit

Enkele nota's over het examen van dit vak:

vb van moeilijkere examenvragen:

- afleiden van hogere energie en golffunctiecorrecties bij perturbatie met niet gedegeneerde toestanden
- afleiden van de golffunctiecorrecties bij wel gedegeneerde toestanden (dit is niet



eenvoudig, en er wordt dan ook niet verwacht dat je dit volledig kunt oplossen)
- afleiden van een stuk van de Hartree-Fock vergelijking

WAARSCHUWING: de prof verwacht dat men stukken cursus kan combineren, en eerder dan quoteren op basis van reproduceren verwacht hij dat jullie weten waar je mee bezig bent.
D.w.z. wat betekent Hermitisch, commuteren, etc.

Fysische chemie II: elektrochemie en kinetiek

Theorie

- Bespreek bij elektrolyten de afname van de vrije enthalpieverandering bij ionen door ionaire interacties. Toon aan dat deze stabiliteit evenredig is met de ionensterkte (voor een ion met lading zie)

Gegeven: formule van

- Verklaar: bij het in contact brengen van 2 verschillende elektrolytoplossingen ontstaat er een potentiaal. Hoe kan deze geminimaliseerd worden, Verklaar.

- De gasreactie: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$ (fotochemisch)

$v_{exp} = k c_{H_2} a^{1/2}$

Leidt voor deze reactie een mechanisme af, bereken de kwantumopbrengst en bespreek de invloed van het invallend licht op de kwantumopbrengst.

- Bespreek waarom voor monoatomische gassen een waarde $3R$ wordt gevonden voor de warmtecapaciteit ($C_{v,m}$) (moleculair statistisch)

- Stel een mechanisme voor: $NO \rightarrow 2NO_2$ (termoleculaire gasreactie, oa gegeven dat $E_a < 0$)

- Leg uit waar Br^- , Ce^{IV} en nog iets oscilleren in de volgende reactie: antwoord: 'Beloeszov Zhabotinski'

- Verklaar de verschillende gebieden van de grafiek (1,2 en 3) met behulp van de betrekking die het verband toont tussen de oplosbaarheid s en de gemiddelde activiteitscoëfficiënt.

- Leg uit hoe het principe werkt van de stromingsmethode voor een 1e orde reactie en toon aan

dat de beginconcentratie van uw reagens exponentieel daalt met de contacttijd.

- Leid met behulp van de botsingstheorie een verband af dat de concentratie- en de temperatuursafhankelijkheid weergeeft voor volgende reactie:

$A + A \rightarrow P$ met $v = kcA^2 = Ae^{(-E_a/RT)} cA^2$.

Bespreek de tekortkomingen van deze theorie.

- Geef de voorwaarden voor evenwicht bij een elektrische cel en pas toe op een redoxelektrode

- $A + B \rightleftharpoons C$

$A + B \rightarrow C \rightarrow D + E$

Voor beide reacties kan c niet tijdsafhankelijk worden gemeten, betekent dit hetzelfde voor de 2 reacties?

- Bij de fotochemische synthese van HCl kan de kwantumopbrengst groter zijn dan 1, leg uit

Oefeningen

- Experimenteel werd voor een reactie volgende betrekking afgeleid:

$-d[F_2O]/dt = k_1 [F_2O]^2 + k_{II} [F_2O]^3/2$

Toon aan dat deze betrekking voldoet aan vooropgesteld mechanisme:

$F_2O + F_2O \rightarrow F + OF + F_2O$ (1)

$F + F_2O \rightarrow F_2 + OF$ (2)

$OF + OF \rightarrow 2F + O_2$ (3)

$2F + F_2O \rightarrow F_2O + F_2$ (4)



En dan krijg je een aantal dissociatie enthalpieën gegeven voor O-O en F-F, de 'vormingsenthalpie voor F₂O en de E_a voor reactie 4. Hiermee moest je dan de dissociatie enthalpie berekenen voor de 1e F-O binding en voor de 2e F-O binding. Als tip stond erbij: voor een unimoleculaire 1e orde reactie is de activeringsenergie bij benadering gelijk aan de dissociatie enthalpie voor het breken van die binding.

- Bereken de evenwichtspotentiaal van volgende elektrochemische cel en hou hierbij rekening met ionaire interacties:

Ag / AgCl / HCl (0,02M) / H₂ (0,56 bar) / Pt

Inleiding tot de Polymeerwetenschap

- Bij de polyurethanen onderscheidt met oa. polyether- en polyesterpolyurethanen. Geef voor elk type, één methode om een polyether-diol, resp. een polyester-diol prepolymer te bereiden. Beschrijf kort hoe men uitgaande van deze diolen een polyurethaan kan bereiden.
- Een belangrijke groep polymeren worden bereid door radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren. De eigenschappen van het eindproduct kunnen afgesteld worden op de specificaties van "de klant" door middel van copolymerisatie. Schets de copolymerisatiecurve voor: a) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$ b) $r_1 > 1$ en $r_2 > 1$
- Bepreek een methode om een entcopolymer te synthetiseren met als hoofdketen polymethylmethacrylaat en als ent: polystyreen.
- Bij de karakterisatie van polymeren is het moleculair gewicht één belangrijke karakteristiek. Bespreek hoe de viscositeitsmetingen informatie kunnen verstrekken omtrent het MW van een polymeer.
- Als polyether wordt vaak gebruik gemaakt van ethyleen oxide (EO) en propyleen oxide (PO). Bespreek de synthese van een: random EO-PO copolymer en HO-PEO-PPO-PEO-OH, A-B-A blok copolymer. Bespreek hier telkens hoe je het MW onder controle houdt.
- Leg het principe uit van Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC). Schets het thermogram voor een polymeer ($T_g: 25^\circ\text{C}$, $T_m: 250^\circ\text{C}$) dat langzaam wordt opgewarmd van -50°C tot 280°C om vervolgens weer langzaam afgekoeld te worden van 280°C tot -50°C .
- Leg uit hoe je een polymeer van urethaan kan bekomen vanuit een polyether prepolymer en MDI.
- Bespreek een methode om een entcopolymer te synthetiseren met als hoofdketen PMMA en als ent polystyreen.
- Bespreek hoe viscositeitsmetingen informatie kunnen verstrekken omtrent het MW van een polymeer.
- Bespreek de radicalaire polymerisatie en vermeldt hierbij
 - a) de verschillende stappen in het polymerisatieproces
 - b) de werking van een redox initiator
 - c) de mogelijkheid om door toevoegen van een transferreagens macromeren te synthetiseren
- Schets de copolymerisatiecurve voor
 - a) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$
 - b) r_1 en r_2 zeer klein
 - c) vermeldt voor beide gevallen hoe de samenstelling van het copolymer er zal uitzien indien er kwantitatieve omzetting is van beide monomeren naar polymeer
- Bespreek het principie van de bepaling van het MW van een polymeer d.m.v van GPC en leg hierbij uit hoe het datasysteem uit de meetgegevens M_n en M_w berekent.
- A-B-A blokcopolymeren van het type HO-PEO-PPO-PEO-OH worden veel gebruikt in de industrie (als tensioactief of als bouwsteen van polyurethanen). Hoe kan men een dergelijk blokcopolymer synthetiseren en hoe kan de lengte van de blokken gevarieerd worden? (PEO = polyethyleenoxide, PPO = polypropyleenoxide)
- Bespreek de verschillende stappen van de radicalaire polymerisatie. Vermeldt hierbij de rol van
 - a) een transferreagens

b) een inhibitor

- Bespreek de synthese van polyethyleentereftalaat. Beschrijf hierbij van welke factoren het MW afhangt. Hoe kan een PET met gewenst gemiddeld MW en met COOH eindgroepen gesynthetiseerd worden?

- Bespreek hoe d.m.v. viscositeitsmetingen het MW van een nieuw (tot voorheen onbekend) polymeer kan bepaald worden

- Geef een synthesemethode voor: $\text{Me}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$

- Wat is : a) een isotactisch polymeer

b) een thermoplastisch polymeer

c) interne verweking

- Bespreek de synthese van :

a) polyethyleentereftalaat

b) polyurethanen

- Schets de copolymerisatiecurve voor

a) $r_1 = 0$ en $r_2 = 0$

b) $r_1 > 1$ en $r_2 < 1$

- Bespreek hoe uit een GPC-chromatogram M_n en M_w worden berekend

- Schets het DSC thermogram voor een polymeer met $T_m = 260$ en $T_g = 20^\circ\text{C}$ dat

a) vanaf -100° langzaam wordt opgewarmd tot 300°C

b) vanaf 300°C langzaam wordt afgekoeld

c) vanaf 300°C zéér snel wordt afgekoeld (gequenched) en daarna terug vanaf -100°C langzaam wordt opgewarmd

- Bone cement is a two-component system consisting of a PMMA-powder containing benzoylperoxide, zirconium carbonate, chlorophyll and gentamycin. The second component is

a liquid mixture of MMA and dimethyltoluidine. Upon mixing of both components a hardening occurs. What is going on : explain the hardening process and comment the role of the various

products in each component.

- Biodegradable polymers are often used in medicine: e.g. as sutures, screws, bone lates. One

interesting family of biodegradable polymers are the polyesters based on glycolic acid and lactic acid. Give the general structure of these homo- and copolymers. Explain how the rate of

degradation can be adjusted according to the application.

- In tissue engineering, cell adhesion to the scaffold is important. How can this be stimulated?