

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea septembrie 2016

Varianta 2

1. Pentru următorii compuși scrieți izomerii și precizați tipul de izomerie: 3p.

a. acid 2-hidroxibutiric

b. 1-feniletanol

c. $C_6H_5CH=CHCOOH$

2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice, denumirea produsilor de reacție și precizați ce tip de reacții au loc: 3p.

a. acetaldehida + acid cianhidric $\longrightarrow$?

b. toluen + Cl_2 $\begin{cases} \xrightarrow{FeCl_3} ? \\ \xrightarrow{h\nu} ? \end{cases}$

3. a). Ce se înțelege prin caracter aromatic.

b). Scrieți formulele de structură ale pirolului, furanului și tiofenului.

c). Comparați variația caracterului aromatic în seria celor trei compuși heterociclici. 3p.

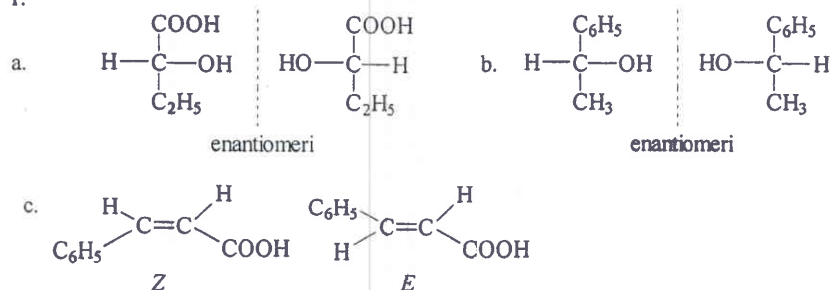
1p din oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea septembrie 2016

Barem varianta 2

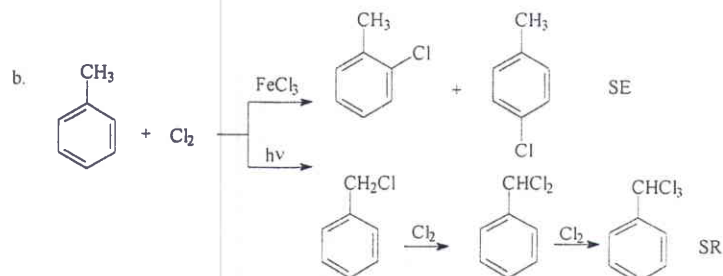
1.



$N = 2^n$ o pereche de enantiomeri, diastereoizomeri E Z

Pentru scrierea formulelor compuşilor (a) şi (b) $0,25 \times 2 = 0,5p$; pentru reprezentarea izomerilor: a). $0,75 p$.; b). $0,75 p$. c). $1 p$. **Total subiect = 3p.**

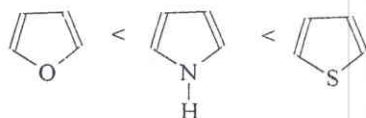
2.



Pentru scrierea ecuaţiei reacţiilor: $0,75 \times 3 = 2,25p$.; pentru precizarea tipului de reacţie: $0,25 \times 3 = 0,75p$. **Total subiect = 3p.**

3. a). molecula plana ; energia de conjugare este relativ mare; regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π); conjugare continua

b). şi c).



Pentru scrierea condiţiilor caracterului aromatic $4 \times 0,25 = 1p$.; pentru scrierea formulelor structurale $1p$.; pentru variaţia caracterului aromatic $1p$. **Total subiect: 3p.;**
1p. din oficiu

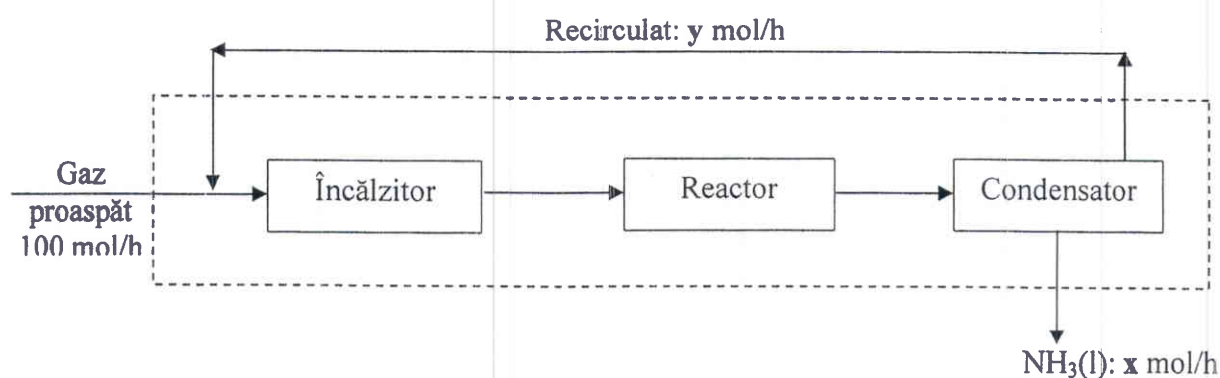
UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

Examen de licență – sesiunea septembrie 2016

Disciplina: CHIMIE TEHNOLOGICA

Un amestec de hidrogen și azot în raport molar de 3:1 este încălzit la temperatura de reacție și alimentat în coloana de sinteză unde conversia la o singură trecere (*per pass*) în amoniac este de 20 %. Amestecul de gaze care părăsește reactorul este răcit într-un condensator, amoniacul fiind separat ca amoniac lichid, iar amestecul H_2-N_2 nereacționat este recirculat. Știind că instalația este alimentată cu 100 mol/h gaz proaspăt, să se calculeze i) bilanțul global de materiale; ii) capacitatea de producție a instalației (mol NH_3 /h); iii) debitul gazelor recirculate; iv) conversia globală. Schema bloc a procesului este reprezentată în figura de mai jos:



Rezolvare si barem:

Bilanțul global se scrie: Intrat = Ieșit Întrucât raportul molar $H_2:N_2$ în gazul proaspăt este 3:1, atunci instalația este alimentată cu 75 mol/h H_2 și 25 mol/h N_2. Ca urmare: Intrat: 100 mol/h gaz proaspăt = $(75 \cdot 2) \text{ g } H_2/h + (25 \cdot 28) \text{ g } N_2/h = (150 \text{ g } H_2 + 700 \text{ g } N_2)/h = 850 \text{ g/h gaz proaspăt}$ Ieșit: $x \text{ mol } NH_3/h = (x \cdot 17) \text{ g } NH_3/h$	0,5 p ✓ 0,5 p ✓ 0,5 p ✓ 0,5 p ✓
Înlocuind în ecuația de bilanț, se obține: $850 = 17 x$ Deci, capacitatea de producție a instalației este $x = 50 \text{ mol } NH_3/h$. Acest rezultat se verifică ușor pe baza stoechiometriei reacției $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2 NH_3$. Astfel, din 100 mol gaz proaspăt se obțin 50 mol NH_3.	0,5 p 0,5 p ✓
Știind că în reactor intră $(100+y) \text{ mol/h gaz proaspăt}$, iar conversia <i>per pass</i> este 20 %, atunci, din stoechiometria reacției: 4 mol gaz proaspăt ----- 2 mol NH_3 $0,2(100+y) \text{ mol gaz proaspăt}$ ----- 50 mol NH_3 Adică: $0,2(100+y) = 50 \cdot 4/2$ De unde: $y = 400 \text{ mol/h recirculat}$	2 p ✓ 1 p ✓
Conversia globală se calculează cu relația (în care „intrat” și „ieșit” se referă la procesul global, delimitat pe schema bloc cu linie punctată): Conversia globala (%) = $\frac{\text{reactant proaspat intrat} - \text{reactant iesit}}{\text{reactant proaspat intrat}} \times 100$ Deci, Conversia globala = $\frac{100 - 0}{100} \times 100 = 100\%$.	1 p ✓ 1 p ✓
Din oficiu:	1 p ✓
Total:	10 p

TERMODINAMICA CHIMICA

SUBIECTUL I

1. Să se calculeze căldura standard de formare pentru acetilenă cunoscând căldurile standard de combustie ale acetilenei, carbonului și hidrogenului:

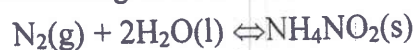
$$(\Delta_c H)_{C_2H_2} = -311500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$(\Delta_c H)_C = -94052 \text{ cal} \cdot (\text{at} \cdot \text{g})^{-1};$$

$$(\Delta_c H)_{H_2} = -68317 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SUBIECTUL II

1. Expresii ale potențialul chimic și criterii de evoluție și echilibru în raport cu acesta.
2. Utilizând criteriul energiei libere să se verifice dacă reacția:



este posibilă sau nu știind că: $(\Delta_f G_{298}^0)_{NH_4NO_2(s)} = -35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$(\Delta_f G_{298}^0)_{H_2O(l)} = -56,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (\Delta_f G_{298}^0)_{N_2(g)} = 0$$

CINETICA CHIMICA

1. Descompunerea a 40% dintr-o substanță durează 150 secunde. Dacă reacția este de ordinul 1 și concentrația inițială este de 0.0050M, care este constanta de viteză și timpul de înjumătățire?

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I



0,5 p

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 2(\Delta_c H)_C + (\Delta_c H)_{H_2} - (\Delta_c H)_{C_2H_2}$$

1 p

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 2(-94052) - 68317 + 311500 = 55079 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

0,5 p

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 55,079 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 230,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SUBIECTUL II

$$1. \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \mu_i$$

0,5 p

$$\Delta \mu_{T,P} \leq 0 \quad \Delta \mu_{T,V} \leq 0 \quad \Delta \mu_{S,P} \leq 0 \quad \Delta \mu_{S,V} \leq 0$$

0,5 p

$$2. \Delta G_{298}^0 = (\Delta_f G_{298}^0)_{NH_4NO_2(s)} - 2 \cdot (\Delta_f G_{298}^0)_{H_2O(l)}$$

0,5 p

$$\Delta G_{298}^0 = -35 + 2 \cdot 56,7 = 78,40 \text{ kcal} = 328,03 \text{ kJ}$$

0,5 p

$\Delta G > 0$, reacția nu este posibilă.

0,5 p

CINETICA CHIMICA

oficiu

0.5p

a) ecuatia cinetica integrala: $c_A = c_A^0 e^{-kt}$

1p

b) ecuatia in forma logaritmica: $\ln(c_A/c_A^0) = -kt$

0.75p

c) calculul constantei de viteza: $k = \frac{-\ln(0.6)}{150 \text{ s}} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

1p

d) $t_{1/2} = \ln 2 / k$

0.75p

e) $t_{1/2} = 203.49 \text{ s}$

1p

Chimie analitică

Absorbanța unei soluții de $K_2Cr_2O_7$ cu concentrația $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L este $A_{400, K_2Cr_2O_7} = 0,90$ la $\lambda=400$ nm și $A_{530, K_2Cr_2O_7} = 0,05$ la $\lambda=530$ nm. $KMnO_4$ are $\epsilon_{max, 530 \text{ nm}} = 6400$ L/mol cm. O soluție de $KMnO_4$ prezintă maxim de absorbție la 530 nm absorbanța sa la această lungime de undă fiind $A_{530, KMnO_4} = 1,28$. Aceeași soluție de $KMnO_4$ prezintă la $\lambda=400$ nm o absorbanță $A_{400, KMnO_4} = 0,08$. Toate măsurătorile s-au efectuat într-o celulă cu grosimea stratului absorbant $b = 10,00$ mm. Se dau $M_{K_2Cr_2O_7} = 294,07$ g/mol și $M_{KMnO_4} = 158$ g/mol.

Să se calculeze:

- Concentrația molară a soluției de $KMnO_4$
- Coeficienții molari de absorbție ai $K_2Cr_2O_7$ la cele două lungimi de undă și cel al $KMnO_4$ la $\lambda=400$ nm.
- Absorbanțele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție obținută prin amestecarea a 2 mL din soluția de $K_2Cr_2O_7$ cu 8 mL din soluția de $KMnO_4$.
- Absorbanțele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție ce conține în amestec $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L $K_2Cr_2O_7$ și $2 \cdot 10^{-4}$ M $KMnO_4$.
- câte mg din fiecare compus există în 100 mL soluție de la punctul c) dacă se cunosc masele molare ale $K_2Cr_2O_7$ ($M_{K_2Cr_2O_7} = 294$ g/mol) și $KMnO_4$ ($M_{KMnO_4} = 158$ g/mol).
- absorbantele, la cele două lungimi de undă (400 și respectiv 530 nm), ale celor două soluțiile rezultate prin diluarea de 4 ori a soluțiilor inițiale de $K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$.
- Dacă spectrometrul ar fi fost etalonat în unități de transmitanță procentuală (T%) care ar fi fost relația utilizată pentru a transforma citirea de T% în absorbanță (A) ? Între ce valori poate varia transmitanța procentuală a unei soluții absorbante?

Nota: Să se specifice unitățile de măsură ale mărimilor ce intervin pe parcursul rezolvării cerințelor problemei.

Rezolvare

- a) $C_{KMnO_4} = 1,28/1 \cdot 6400 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ 0,5 p
- b) $\epsilon_{400, K_2Cr_2O_7} = 0,9/1 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 2250 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p
 $\epsilon_{530, K_2Cr_2O_7} = 0,05/1 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 125 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p
 $\epsilon_{400, KMnO_4} = 0,08/1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 400 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p
 Unități ϵ 0,125 p
- c) $A'_{400, am} = \epsilon_{400, K_2Cr_2O_7} \cdot b \cdot C'_{K_2Cr_2O_7} + \epsilon_{400, KMnO_4} \cdot b \cdot C'_{KMnO_4} = 2250 \cdot 1 \cdot (2/10) \cdot 4 \cdot 10^{-4} + 400 \cdot 1 \cdot (8/10) \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 0,244$
 Sau $A_{400, am} = (2/10) \cdot A_{400, K_2Cr_2O_7} + (8/10) \cdot A_{400, KMnO_4} = 0,18 + 0,064 = 0,244$ 0,5 p+0,5p=1 p
- $A'_{530, am} = \epsilon_{530, K_2Cr_2O_7} \cdot b \cdot C'_{K_2Cr_2O_7} + \epsilon_{530, KMnO_4} \cdot b \cdot C'_{KMnO_4} = 125 \cdot 1 \cdot (2/10) \cdot 4 \cdot 10^{-4} + 6400 \cdot 1 \cdot (8/10) \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1,034$
 Sau $A_{530, am} = (2/10) \cdot A_{530, K_2Cr_2O_7} + (8/10) \cdot A_{530, KMnO_4} = 0,01 + 1,024 = 1,034$ 0,5 p+0,5p=1 p
- Unități A 0,125 p
- d) $A_{400, am} = \epsilon_{400, K_2Cr_2O_7} \cdot b \cdot C_{K_2Cr_2O_7} + \epsilon_{400, KMnO_4} \cdot b \cdot C_{KMnO_4} = 2250 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 400 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 0,53$ 0,5 p+0,5p=1 p
- $A_{530, am} = \epsilon_{530, K_2Cr_2O_7} \cdot b \cdot C_{K_2Cr_2O_7} + \epsilon_{530, KMnO_4} \cdot b \cdot C_{KMnO_4} = 125 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 6400 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1,305$ 0,5 p+0,5p=1 p
- e) $m_{K_2Cr_2O_7} = 294 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 100/1000 = 2,352 \text{ mg}$ 0,5 p
 $m_{KMnO_4} = 158 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 100/1000 = 2,528 \text{ mg}$ 0,5 p
- f) $A''_{400, K_2Cr_2O_7} = A_{400, K_2Cr_2O_7}/4 = 0,9/4 = 0,225$ -adimensional; 0,25 p
 $A''_{530, K_2Cr_2O_7} = A_{530, K_2Cr_2O_7}/4 = 0,05/4 = 0,0125$ -adimensional; 0,25 p
 $A''_{400, KMnO_4} = A_{400, KMnO_4}/4 = 0,08/4 = 0,02$ -adimensional; 0,25 p
 $A''_{530, KMnO_4} = A_{530, KMnO_4}/4 = 1,28/4 = 0,32$ -adimensional; 0,25 p
- g) $A = \log(100/T\%)(A; T\text{-adimensional})$ 0,5 p
 $0 < T\% < 100$ 0,25 p

Barem

a) Calcul concentrație KMnO ₄	0,5 puncte
b) Calcul ϵ : $3 \times 0,5$ puncte	1,5 puncte
Unități de măsură ϵ :	0,125 puncte
c) $A'_{400, am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,5 puncte)	1,0 puncte
$A'_{530, am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,5 puncte)	1,0 puncte
Unități de măsură A:	0,125 puncte
d) $A_{400, am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,5 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 puncte
$A_{530, am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,5 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 puncte
e) $m_{K_2Cr_2O_7}$	0,5 puncte
m_{KMnO_4}	0,5 puncte
f) Calcul A $4 \times 0,25$ puncte	1,0 puncte
g) Relație+unități de măsură A și T	0,5 puncte
Valori T%	0,25 puncte
Oficiu	1,0 puncte
Total	10 puncte

Nota: este suficient dacă s-a specificat o dată ca A-adimensională (nu este necesar ca această informație să se repete de fiecare dată când apare A)