

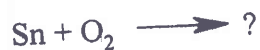
Examen licență
Subiecte – Chimia metalelor
Sectia – Chimia mediului
Septembrie 2016

Punctaj: 10 p.

Arătați care sunt reactanții și produșii următoarelor reacții chimice!
Stabiliți coeficienții ecuațiilor chimice!

1 p din oficiu

9 p (1 punct/reacție)



Conf. dr. Violeta Tudor

Barem corectare
Examen licență – Chimia metalelor
Secția - Chimia mediului
Septembrie 2016

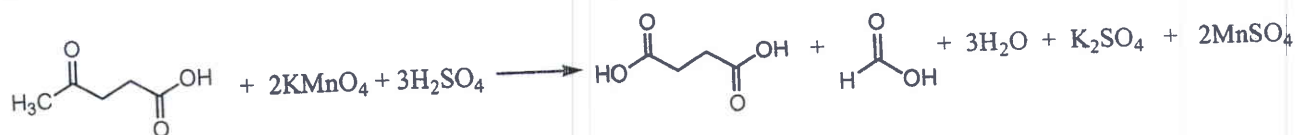


Conf. dr., Violeta Tudor

Subiect CHIMIE VERDE
Examen licenta sesiunea Septembrie 2016

Sinteza acidului succinic din acid levulinic se poate realiza atat prin oxidare stoichiometrica cat si catalitica, conform ecuatiilor de mai jos.

A.



B.



C.



Gradul de verde al reactiei se apreciaza prin calculul unor indicatori precum economie de atom (EA), factor E si coeficient de mediu (Q).

- Explicitati fiecare indicator. Dati cel putin trei exemple de reactii din chimia organica considerate reactii cu economie de atom ridicata.
- Calculati economia de atom (EA) si estimati factorul E pentru optiunile de sinteza indicate mai sus.
- Care dintre sintezele prezentate este mai verde? Argumentati.

Pentru calculele cerute se dau: $A_{\text{Cr}} = 52$; $A_{\text{K}} = 39$; $A_{\text{Mn}} = 55$; $A_{\text{O}} = 16$; $A_{\text{Cl}} = 35.5$; $A_{\text{S}} = 32$

Director departament,
 Prof. Vasile Parvulescu

12

Rezolvare subiecte

- a. Explicitati fiecare indicator. Dati cel putin trei exemple de reactii din chimia organica considerate reactii cu economie de atom ridicata.

Economia de atom (eficienta de atom, EA) este o masura a numarului de atomi de reactant care se regasesc in produsul principal de reactie si a celor care se regasesc in produse secundare si deseuri. Economia de atom se calculeaza ca procent a masei moleculare a produsului principal de reactie raportat la masele moleculare ale reactantilor:

$$\text{Economie de atom (\%)} = \left(\frac{\text{masa moleculara a produsului dorit}}{\text{masa moleculara a tuturor reactantilor}} \right) \times 100$$

Cunoasterea stoichiometriei unei reactii chimice permite predictia cantitatilor minime teoretice a deeurilor care se pot forma. Economia de atom ideala este de 100%.

Factorul E reprezinta cantitatea reala de deseuri produse in proces, definite ca fiind tot ce nu reprezinta produsul dorit. Pentru calculul acestuia se ia in considerare randamentul de reactie si include reactivi, pierderi de solvent, aditivi de reactie, etc. Astfel, un factor E ridicat inseamna cantitati mari de deseuri si, in consecinta, o amprenta mai puternica asupra mediului. Un factor E ideal este „0”.

$$\text{Factor E} = \frac{\text{cantitatea de produs secundar (deeu)}}{\text{cantitatea de produs de reactie}}$$

Compusii chimici nu prezinta acelasi factor de risc. Exista compusi care nu prezinta un pericol foarte mare in cantitati mici, dar deversarea lor in natura in cantitati mari poate genera probleme foarte mari.

Factorul E ia in calcul doar cantitatea de deseuri generate insa impactul asupra mediului este determinat nu doar de cantitate ci si de natura deeurilor. Un factor de mediu care ia in considerare si acest aspect este **„coeficientul de mediu”** (environmental quotient – EQ), obtinut prin multiplicarea factorului E cu un coeficient ales arbitrar (Q - grad de pericolozitate) pentru o substanta periculoasa. De exemplu, se atribuie valoarea 0 pentru gazele cu azot molecular (de exemplu, azotul poate fi un produs secundar in prelucrarea aerului pentru concentrarea industriala a oxigenului pentru fabricarea otelului), 1 pentru NaCl, apa sau CO₂, 1-100 acizi si baze si circa 100-1000 sarurilor de metale grele, gazelor CFC si materialelor persistente in mediu. Desi este dificil de

atribuit si cuantificat magnitudinea coeficientului Q, in principiu este posibila o evaluare cantitativa a impactului deseurilor asupra mediului.

Exemple de reactii care decurg cu economie de atom ridicata: reactii de izomerizare, reactii de aditie, reactii de cuplare.

b. Calculati economia de atom (EA) si factorul E pentru optiunile de sinteza indicate mai sus.

A. EA (%) = 16.25; factor E = 4.88

B. EA (%) = 19.34; factor E = 4.16

C. EA (%) = 71.95; factor E = 0.4

c. Care dintre sintezele prezentate este mai verde? Argumentati.

Varianta C este cea mai verde.

Argumente:

- EA ridicat si factor E coborat: indica formarea unor cantitati minime de deseuri
- Reactie catalitica (principiul 9 al chimiei verzi – reactiile catalitice sunt mai avantajoase decat cele stoichiometrice)
- Agent de oxidare curat (oxigen molecular): inlocuirea agentilor de oxidare stoichiometrici, de natura anorganica – generatori de deseuri periculoase pentru mediu

Barem notare subiecte: 1p din oficiu; a – 4p; b – 3p; c – 2p

Director Deprtament,

Vasile Parvulescu



SUBIECT SEPTEMBRIE 2016

În urma înregistrării spectrului de absorbție al soluției speciei **Q**, cu masa moleculară $M_Q = 175 \text{ g/mol}$, s-a obținut o absorbanta maximă la lungimea de undă de 525 nm. La această lungime de undă, s-au înregistrat apoi următoarele valori de absorbanță: (i) 0,800 unități pentru un etalon de concentrație 70 ppm și (ii) 0,440 unități pentru o probă de concentrație necunoscută a acestei specii. Toate măsurătorile s-au efectuat în celule de cuarț având grosimea stratului absorbant $b = 1 \text{ cm}$.

Se cer următoarele:

1. Denumirea legii care stă la baza determinării spectrometrice cantitative a compusului, expresia ei matematică și explicitarea fiecărui termen al ecuației, inclusiv unitățile de măsură;
2. Concentrația etalonului exprimată în mg/L ;
3. Concentrația etalonului exprimată în mM și M ;
4. Absorptivitatea molară (ϵ) a speciei **Q**;
5. Concentrația molară a lui **Q** în proba necunoscută (în M și mM);
6. Cantitatea de specie **Q** exprimată în mg conținută în 20 mL probă de analizat.

Barem:

Oficiu – 1 punct

1. – 2 puncte
2. – 1 punct
3. – 1 punct
4. – 1 punct
5. – 2 puncte
6. – 2 puncte

Rezolvare:

1. Legea Lambert-Beer sta la baza determinarilor cantitative in spectrometria moleculara de absorbtie UV-VIS0,40 pct
 Ecuația matematică a legii Lambert-Beer :0,40 pct
 $A = \epsilon C b$ 0,30 pct
 A – absorbanta, parametru adimensional0,30 pct
 ϵ - coeficient molar de absorbtie sau absorbtivitate molară,0,30 pct
 $[\epsilon] = \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 0,30 pct
 C – concentrație molară, $[C] = \text{mol l}^{-1}$ sau $[C] = M$ 0,30 pct
 b – grosimea stratului absorbant, dimensiunea celulei; $[b] = \text{cm}$ 0,30 pct

2. 1 mL soluție etalon conține 70 μg substanța Q0,5 pct
 1000 mL etalon conține $y \mu\text{g} \rightarrow x = 70 \times 1000$; $y = 70 \times 10^3 \mu\text{g}$ în 1000 mL0,5 pct
 deci concentrația în mg/L a etalonului este 70 mg/L

3. 1000 mL conține 70 mg adică $70/175 = 0,4$ mmoli Q, deci concentrația etalonului în mM este 0,4 mM0,75 pct
 și în M este $0,4 \times 10^{-3} M$ 0,25 pct

4. $A = \epsilon C b$; $\epsilon = \frac{A}{C \times b}$ 0,50 pct
 $\epsilon = 0,800 / (0,4 \times 10^{-3} \times 1) = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 0,50 pct

5. $A = \epsilon C b$; $C = A / (\epsilon \times b)$ 0,5 pct
 $C = 0,440 / (2000 \times 1)$; $C = 0,22 \times 10^{-3} M$ 1 pct
 $C = 0,22 \text{ mM}$ 0,5 pct

6. 1000 mL (0,22 x 175) mg Q1 pct
 20 mL y mg1 pct
 $x = (0,22 \times 175) \times 20 / 1000 = 0,77 \text{ mg Q}$

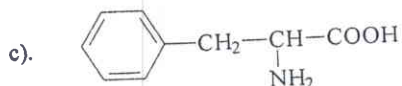
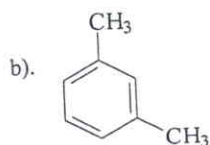
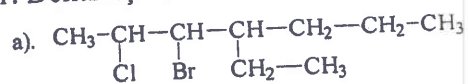
SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea septembrie 2016

Varianta 1

3p.

1. Denumiți următorii compuși:



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



3. a). Scrieți structura piridinei și a pirolului

b). Precizați condițiile apariției caracterului aromatic;

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

1p. din oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea septembrie 2016

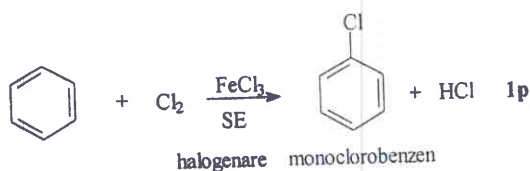
Varianta 1

Barem

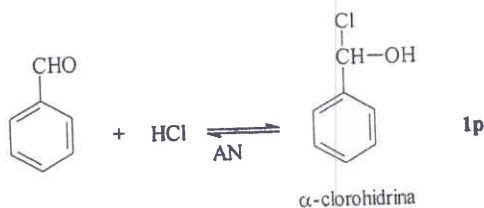
1. a). 2-cloro-3-bromo-4- etilheptan; b). *m*-xilen; c). fenilalanina. $1 \times 3 = 3p$.

Total subiect 3p.

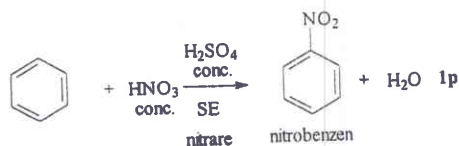
2. a).



b).

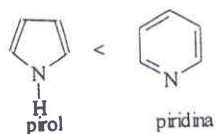


c).



Pentru scrierea ecuației reacției chimice $0,75 \times 3 = 2,25p$.; pentru precizarea tipului de reacție $0,25 \times 3 = 0,75p$. **Total subiect 3p.**

3.



- moleculă plană
- regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π)
- energie de conjugare relativ mare
- conjugare continuă

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

1p. oficiu

TERMODINAMICA CHIMICA

SUBIECTUL I

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

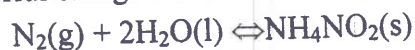
$$(\Delta_c H)_{C_2H_2} = -311500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1};$$

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

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

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

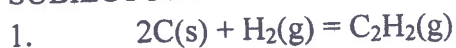
1. Descompunerea a 40% dintr-o substanță durează 150 secunde. Dacă reacția este de ordinul 1 și concentrația inițială este de 0.0050M, care este constanta de viteză și timpul de înjumătățire?

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