

Universitatea din București

Facultatea de Chimie

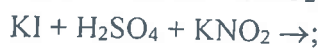
Secția: Chimie

Examen de licență – sesiunea iunie 2018

Varianta 1

Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice implicând acidul sulfuros ($\text{SO}_3^{2-}/\text{H}^+$) și acidul azotos (respectiv NO_2^-/H^+):

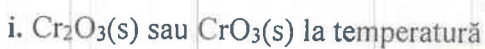
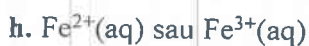
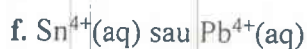
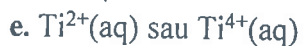
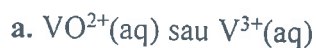


0,5 x 5 = 2,5 p

2. Să se discute comportarea la încălzire a următoarelor săruri: carbonat acid de amoniu, azotat de potasiu, azotat de magneziu și sulfat acid de sodiu și să se scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

0,5 x 4 = 2 p

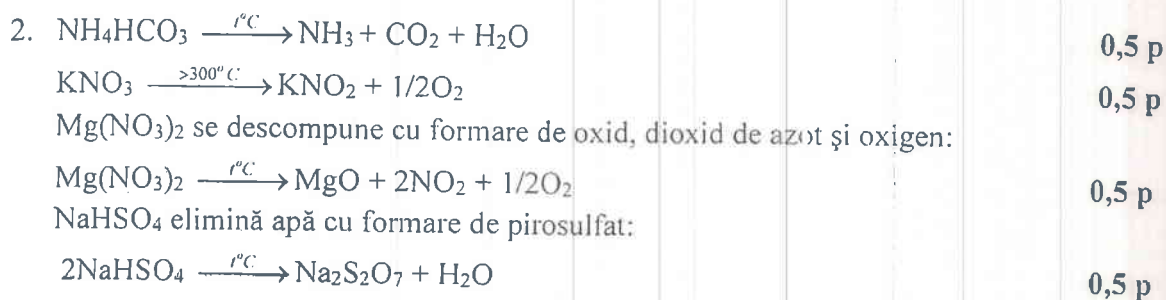
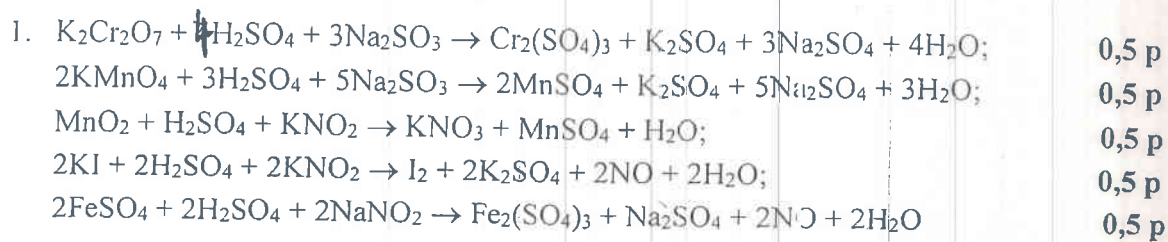
3. Precizați și argumentați care dintre următoarele specii este mai stabilă în condițiile menționate:



0,5 x 9 = 4,5 p

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

Chimie anorganică
Rezolvare



3.

- VO²⁺(aq) ; V este mai stabil în starea de oxidare +IV;
- Mn²⁺(aq); starea de oxidare +II este mai stabilă decât starea de oxidare +VI;
- TlCl(s); starea de oxidare +I este mult mai stabilă la Tl decât la Al;
- Cr₂O₃(s); în blocul d, stabilitatea stării de oxidare inferioare scade în grupă;
- Ti⁴⁺(aq); starea de oxidare +IV este mult mai stabilă decât starea de oxidare +II în soluție apoasă;
- Sn⁴⁺(aq); în blocul p, stabilitatea stării de oxidare maxime scade în grupă;
- PbO(s); starea de oxidare mai stabilă a Pb: +II;
- Fe³⁺(aq); starea de oxidare mai stabilă a Fe în soluție apoasă: +III;
- Cr₂O₃(s); starea de oxidare mai stabilă a Cr: +III.

0,5 x 9 = 4,5 p

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea iunie 2018

Varianta 1

1. Să se reprezinte pentru compușii a) și b) stereoizomerii și să se precizeze tipul de stereoizomerie; (3p.)

a). 2,3-dicloroheptan

b). 1-nitro-1-propena

c). Să se reprezinte compusul 2-(S)-hidroxibutan

2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice și să se precizeze ce tip de reacții au loc: (3p.)

a). acetofenona + acid cianhidric \longrightarrow ?

b). acetaldehida + acid clorhidric \rightleftharpoons ?

c). benzaldehida + bisulfid de sodiu \longrightarrow ?

3. Tiofen. Ce se înțelege prin caracter aromatic. Comparați variația caracterului aromatic față de furan și pirol. Scrieți structurile celor 3 compuși. (3p.)

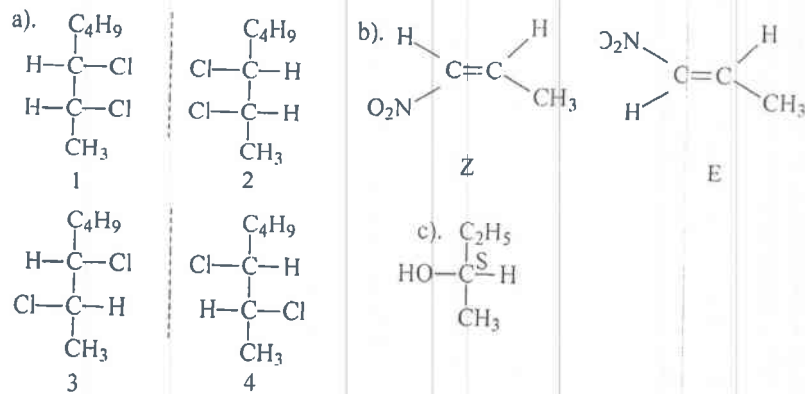
1p oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIE

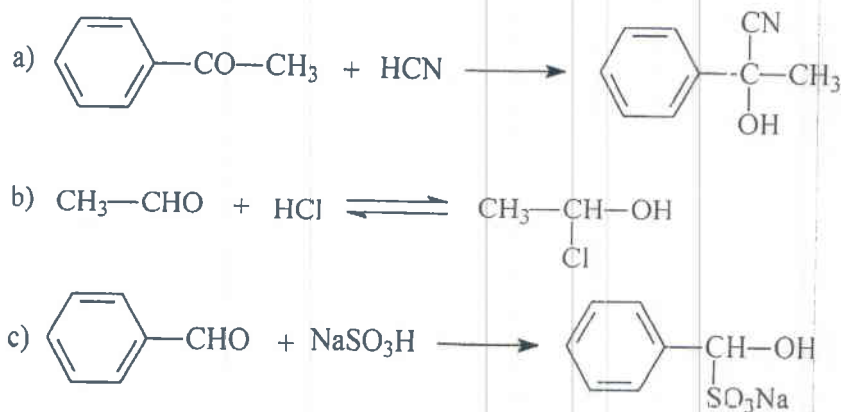
Sesiunea iunie 2018

BAREM Varianta I

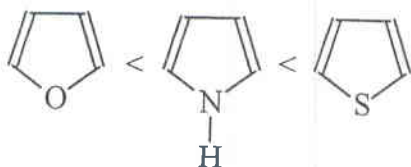
1. a) enantiomeri și distereoizomeri (1p); b). diastereoizomeri (diastereoizomerie) Z, E (1p); c). (1 p) Total 3p.



2 (1x3)= 3p.; a), b) și c). adiție nucleofilă; Total 3p.



3. 1p. structuri; 1p. caracterul aromatic scade de la tiofen la pirol; 1p. condiții caracter aromatic: conjugare continuă; respectă regula lui Hückel ($4n+2\pi$); structură plană; energie de conjugare relativ mare. Total 3p.



1p. oficiu

CHIMIE ANALITICĂ

- I. Pentru măsurarea pH-ului unei soluții s-a folosit o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod normal de hidrogen (ENH) și un electrod de calomel saturat (ECS). Se cere:
- Să se scrie reacția care stă la baza funcționării electrodului normal de hidrogen
 - Să se specifice care este electrodul indicator și care este electrodul de referință
 - Să se calculeze pH-ul soluției știind că tensiunea electromotoare a celulei a fost -425 mV .
Se dă $E_{\text{ECS}} = 0,248 \text{ V}$.

(2 p)

II. a) Sa se aleagă varianta/varianțele corectă/corecte ale următoarelor afirmații:

- Transmitanța este raportul dintre intensitatea radiației transmise printr-un mediu absorbant și intensitatea radiației incidente
- Transmitanța este adimensională
- $A = \lg T$
- $T = 10^{-A}$

b)) Sa se aleagă varianta/varianțele corectă/corecte pentru afirmația: Reprezentarea grafică a funcției $A = f(\lambda)$ reprezintă;

- Un spectru de absorbție
- O curbă de etalonare
- Un spectru de emisie
- O curbă de titrare

(1 p)

III. Se dorește determinarea cantitativă a doi compuși înrudiți, R și S, dintr-un amestec sintetic prin spectrometrie de absorbție moleculară. O soluție (1) cu concentrația $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ compus R prezintă absorbanta maximă la lungimea de undă $\lambda_1 = 280 \text{ nm}$ egală cu $A_{280, \text{R}} = 0,820$, absorbanta aceleiași soluții la lungimea de undă $\lambda_2 = 325 \text{ nm}$ fiind $A_{325, \text{R}} = 0,024$. Soluția (2) conține doar compusul pur S în concentrație $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Coeficienții molari de absorbție ai compusului S la cele două lungimi de undă $\lambda_1 = 280 \text{ nm}$ și $\lambda_2 = 325 \text{ nm}$ sunt $\epsilon_{280, \text{S}} = 800 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ și respectiv $\epsilon_{325, \text{S}} = 26400 \text{ L/mol} \times \text{cm}$.

Toate măsurările au fost efectuate în celule având grosimea stratului absorbant $b = 10 \text{ mm}$. Să se calculeze:

- Coeficienții molari de absorbție ai compusului R la cele două lungimi de undă și absorbantele soluției (2) la cele două lungimi de undă.
- Absorbantele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție obținută prin amestecarea a 6 mL soluție (1) cu 4 mL soluție (2).
- Cunoscând masa molară a compusului S ($M_{\text{S}} = 250 \text{ g/mol}$) să se calculeze concentrația soluției (2) exprimată în ppm.
- Dacă soluția (1) se diluează de 4 ori care vor fi absorbantele sale la cele două lungimi de undă (280 și respectiv 325 nm)?
- Din ce material trebuie să fie confecționate cuvele folosite în aceste determinări?

(6p)

Notă: Să se specifice untițile de măsură ale mărimilor ce intervin pe parcursul rezolvării cerințelor problemei.
Oficiu

(1p)

Rezolvare+Barem

Subiectul I:	2 p
Subiectul II:	1 p
Subiectul III:	6 p
Oficiu:	1 p
Total:	10 puncte

- I. a) $H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2 H_2$ 0,5 p
b) Electrode indicator : ENH; Electrode de referință: ECS 0,5 p
c) $E_{cel} = E_{Ind} - E_{Ref} = E_{ENH} - E_{ECS} = E_{H^+/H_2}^0 - 0,059pH - E_{ECS}$ 0,5 p
 $-0,425 = 0 - 0,059pH - 0,248$ 0,25p
 $pH = (0,425 - 0,248)/0,059 = 3$ 0,25p
- II. a) Variante corecte: A, B, D 3x0,25 = 0,75p
b) Varianta corectă: A 0,25p
- III. a) $\epsilon_{280,R} = 0,820/1 \times 5 \times 10^{-5} = 16400 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ 0,5 p
 $\epsilon_{325,R} = 0,024/1 \times 5 \times 10^{-5} = 480 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ 0,5 p
 $A_{280,S} = 800 \times 3 \times 10^{-5} = 0,024$ 0,5 p
 $A_{325,S} = 26400 \times 3 \times 10^{-5} = 0,792$ 0,5 p
b) $A_{280,am} = \epsilon_{280,R} \cdot b \cdot C'_R + \epsilon_{280,S} \cdot b \cdot C'_S = 16400 \times 1 \times (6/10) \times 5 \times 10^{-5} + 800 \times (4/10) \times 3 \times 10^{-5} = 0,5016$
Sau $A_{280,am} = (6/10) \cdot A_{280,R} + (4/10) \cdot A_{280,S} = 0,492 + 0,0096 = 0,5016$ 0,5 p(relația)+0,5p (calcul) = 1 p
 $A_{325,am} = \epsilon_{325,R} \cdot b \cdot C'_R + \epsilon_{325,S} \cdot b \cdot C'_S = 480 \times 1 \times (6/10) \times 5 \times 10^{-5} + 26400 \times (4/10) \times 3 \times 10^{-5} = 0,3312$
Sau $A_{325,am} = (6/10) \cdot A_{325,R} + (4/10) \cdot A_{325,S} = 0,0144 + 0,3168 = 0,3312$ 0,5 p(relația)+0,5p (calcul) = 1 p
c) $C_S = 250 \times 3 \times 10^{-5} = 0,0075 \text{ g/L} = 7,5 \text{ mg/L} = 7,5 \text{ ppm}$ 0,5 p
d) $A_{280,(1), \text{ diluat}} = A_{280,(1)} / 4 = 0,820/4 = 0,205$ -adimensional; 0,25p
 $A_{325,(1), \text{ diluat}} = A_{325,(1)} / 4 = 0,024/4 = 0,006$ -adimensional; 0,25p
e) cuarț 0,5 p
A-adimensională, ϵ - L/mol×cm 0,5 p

Oficiu

1 p

Nota: este suficient dacă s-a specificat o dată că A-adimensională și ϵ - L/mol×cm (nu este necesar ca aceste informații să se repete de fiecare dată când apar mărimile)

SUBIECTE LICENTA IUNIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIE
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA

PARTEA 1: TERMODINAMICA CHIMICA
SUBIECTUL I

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. Criterii de evoluție și echilibru în raport cu potențialele termodinamice.

2. Prin care din următoarele reacții se poate obține benzenul?



Se dau valorile energiilor libere Gibbs, de formare în condiții standard, ΔG_{298}^0 , pentru $C_6H_6(g)$; $CH_4(g)$ și $C_2H_4(g)$ fiind egale cu : (29,76; -12,14 și respectiv 16,28) kcal · mol⁻¹.

PARTEA 2: ELECTROCHIMIE

Fie electrodul $Pt/ClO_3^-, HClO_2, H^+$.

- Să se scrie numerele de oxidare pentru fiecare specie cu clor.
- Care specie joacă rolul de specie Ox și care de specie Red?
- Să se scrie reacția de electrod.
- Să se scrie expresia ecuației Nernst.
- Să se calculeze potențialul reversibil de electrod, E_{rev} , dacă concentrațiile

speciilor sunt $[ClO_3^-] = 0,1 \text{ M}$, $[HClO_2] = 1 \text{ mM}$ iar $pH=3$. Se cunoaște

$$E_{ClO_3^-, H^+ / HClO_2}^0 = 1,214 \text{ V}$$

SUBIECTE LICENTA IUNIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIE
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA
BAREM SI REZOLVARE
BAREM TERMODINAMICĂ CHIMICĂ Iunie 2018

PARTEA 1: TERMODINAMICA CHIMICA

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

1. Scrierea reacției de formare a acetilenei:



0,5 p

Relația de calcul a căldurii de reacție din călduri de combustie:

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

0,5 p

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

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

0,5 p

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

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (dF)_{T,V} \leq 0 \quad (dH)_{S,P} \leq 0 \quad (dU)_{S,V} \leq 0$$

0,5 p

2.

$$(\Delta G_{298}^0)_1 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} - 6(\Delta G_{298}^0)_{C,grafit} - 3(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} = 29,76 \text{ kcal}$$

0,5 p

$$(\Delta G_{298}^0)_2 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} + 3(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} - 3(\Delta G_{298}^0)_{C_2H_2,g} =$$

$$= 29,76 + 3 \cdot 0 - 3 \cdot 16,28 = -19,08 \text{ kcal}$$

0,5 p

$$(\Delta G_{298}^0)_3 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} + 9(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} - 6(\Delta G_{298}^0)_{C_2H_2,g} =$$

$$= 29,76 + 9 \cdot 0 - 6 \cdot (-12,14) = 102,60 \text{ kcal}$$

0,5 p

Pentru ca reacția să fie spontană $\Delta G_{T,P} \leq 0$, benzenul se obține după reacția (2)

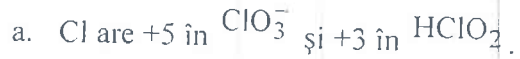
0,5 p

PARTEA 2: ELECTROCHIMIE

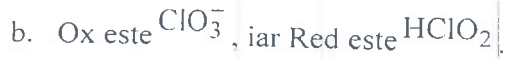
Barem: Oficiu: 0,5 Subiect: a) 2*0,25; b) 2*0,5; c) 1; d) 1; e) 1

Electrochimie

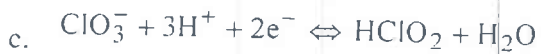
Rezolvare:



2*0,25



2*0,50



1

d.
$$E_{\text{rev}} = E^{\circ}_{\text{ClO}_3^-, \text{H}^+ / \text{HClO}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HClO}_2]}$$
 (sau în activități)

1



1

$$E_{\text{rev}} = 1.214 + \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0,1 \cdot (10^{-3})^3}{0,001} = 1.007 \text{ V}$$

Oficiu

1

0,50

Total:

5 p

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

Departamentul de Chimie Organica, Biochimie & Cataliza

Examen de licenta – Sesiunea Iunie 2018

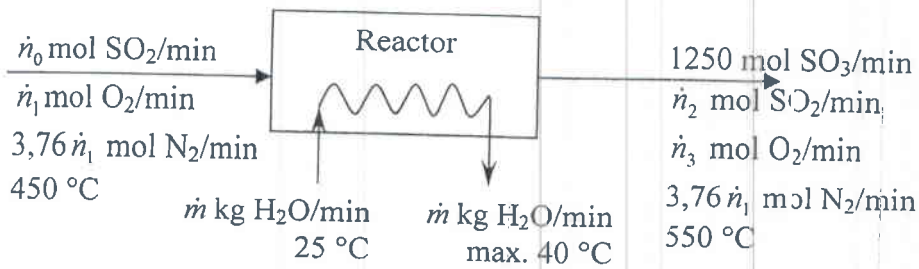
Subiect **Tehnologie Chimica**

Dioxidul de sulf este oxidat la trioxid de sulf într-un reactor pilot de dimensiuni mici care este răcit cu o manta cu apă, temperatura acesteia la intrarea în manta fiind de 25 °C. În reactor este alimentat un amestec constituit din dioxid de sulf și aer în exces de 100 % având temperatura de 450 °C. Conversia dioxidului de sulf este de 65 %, iar produșii ies din reactor la temperatura de 550 °C. Debitul masic al trioxidului de sulf ieșit din reactor este 100 kg/min. Se dă compoziția aerului: 21 % oxigen și 79 % azot (% vol) și masele atomice: $A_S = 32$, $A_O = 16$, $A_N = 14$.

- a) Să se reprezinte schema bloc a procesului, indicând debitele molare (mol/min) din fiecare component participant la proces;
- b) Să se întocmească bilanțul pe specii moleculare pe reactor, în mol/min și kg/min;
- c) Să se calculeze debitul minim al apei de răcire, știind că nu este admisă o creștere a temperaturii apei din mantaua de răcire a reactorului mai mare de 15 °C, iar căldura trebuie transferată de la reactor în condițiile date cu o viteză de $\dot{Q} = 8,111 \times 10^4$ kJ/min (se vor neglija pierderile de căldură). Se dă căldura specifică a apei: $c = 4,185$ kJ/kg · °C.

Rezolvare și barem

a) Pentru baza de calcul $100 \text{ kg SO}_3/\text{min} = (100 \times 10^3)/80 = 1250 \text{ mol SO}_3/\text{min}$ ieșit din reactor, schema bloc a procesului este:



1,5 p

b) Ecuația de bilanț pe specii moleculare se scrie:

intrat + generat în reacție = ieșit + consumat în reacție

0,5 p

Bilanțul SO_3 : generat în reacție = ieșit

Conversia SO_2 fiind 65 % \Rightarrow dioxidul de sulf reacționat: $0,65 \dot{n}_0$

Conform ecuației reacției chimice



SO_3 generat în reacție = SO_2 consumat în reacție = $0,65 \dot{n}_0$

Deci, $0,65 \dot{n}_0 = 1250 \Rightarrow \dot{n}_0 = 1923 \text{ mol SO}_2/\text{min}$

1,5 p

Bilanțul SO_2 : intrat = ieșit + consumat în reacție

$$\dot{n}_0 = \dot{n}_2 + 0,65 \dot{n}_0$$

$$\dot{n}_2 = 1923 (1 - 0,65) = 673 \text{ mol SO}_2/\text{min}$$

0,5 p

Știind că se lucrează cu 100 % exces aer, deci, 100 % exces O_2 , se calculează debitul molar de oxigen \dot{n}_1 , astfel:

Conform stoechiometriei reacției, 1 mol SO_2 consumă 0,5 mol O_2 . Un exces de 100 % O_2 presupune introducerea în proces a 1 mol O_2 pentru 1 mol SO_2 . Ca urmare:

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_0 = 1923 \text{ mol O}_2/\text{min}$$

0,5 p

Bilanțul O_2 : intrat = ieșit + consumat în reacție

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_3 + \text{consumat în reacție}$$

Conform stoechiometriei reacției, 1 mol SO_2 consumă 0,5 mol O_2 . Deci, în reactor se consumă $0,5(0,65 \dot{n}_0) = 625 \text{ mol O}_2$.

1 p

Înlocuind în ecuația de bilanț, se obține:

$$\dot{n}_3 = \dot{n}_1 - 625 = 1923 - 625 = 1298 \text{ mol O}_2/\text{min.}$$

$$\text{Bilanțul N}_2: \text{intrat} = \text{ieșit} = \frac{79}{21} \dot{n}_1 = 3,76 \cdot 1923 = 7230 \text{ mol/min.}$$

Bilanțul de materiale pe specii moleculare pe reactor este astfel complet, fiind prezentat în tabelul:

	Materiale intrate		Materiale iesite	
	mol/min	kg/min	mol/min	kg/min
SO ₂	1923	123	673	43
SO ₃	-	-	1250	100
O ₂	1923	61,5	1298	41,5
N ₂	7230	202,5	7230	202,5
TOTAL	11076	387	10451	387

Se observă că bilanțul în moli nu "se închide", reacția având loc cu variația (scăderea) numărului de moli.

c) În absența pierderilor de căldură, ecuația bilanțului de căldură la interfața reactor –

$$\text{manta de răcire se scrie: } \dot{Q}_{\text{cedat}} = \dot{Q}_{\text{acceptat}}$$

unde \dot{Q}_{cedat} este căldura cedată de reactor, iar $\dot{Q}_{\text{acceptat}}$ este căldura acceptată de apa de răcire.

Din ecuația

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c \cdot \Delta t$$

unde $\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{cedat}} = \dot{Q}_{\text{acceptat}}$ este căldura care trebuie transferată de la reactor către apa de răcire în unitatea de timp (kJ/min); \dot{m} este debitul apei de răcire (kg/min); c – căldura specifică a apei (4,185 kJ/kg · °C), iar Δt – creșterea maximă de temperatură a apei la trecerea prin manta (15 °C), se determină **debitul minim al apei de răcire:**

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{c \cdot \Delta t} = \frac{8,111 \times 10^4}{4,185 \cdot 15} = 1292 \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$

Din oficiu:

Total:

1 p

10 p