

Subiect: CHIMIE ANALITICĂ

I. a) Să se indice în dreptul fiecăreia dintre următoarelor afirmații dacă este adevărată (A) sau falsă (F): (1,75 p)

- 1) Absorbanta $A = \lg (1/T)$
- 2) Transmitanța (T) este raportul dintre intensitatea radiației incidente și intensitatea radiației transmise printr-un mediu absorbant
- 3) $T = 10^{-A}$
- 4) Transmitanța crește liniar cu creșterea concentrației analitului.
- 5) $0 < T\% < 100$.

II. O soluție alcoolică de acid acetilsalicilic (AAS) de concentrație $9 \mu\text{g/mL}$ prezintă absorbanta $A_e = 0,5$ măsurată la 225 nm într-o celulă cu grosimea stratului absorbant de 10 mm . O masă de $0,18 \text{ g}$ de tabletă de aspirină, al cărui principiu activ este AAS, a fost dizolvată în 50 mL etanol obținându-se soluția (1). 1 mL din soluția (1) a fost diluat la 100 mL rezultând soluția (2). Absorbanta soluției (2) măsurată la 225 nm , folosind o cuvă de 1 cm a fost $0,9$. Cunoscând masa molară a AAS ca fiind 180 g/mol se cere:

- a) Să se calculeze coeficientul molar de absorbție al AAS.
- b) Să se calculeze câte mg de AAS sunt conținute în masa de tabletă de aspirină analizată.
- c) Să se calculeze procentul de AAS din masa de tabletă de aspirină analizată.
- d) Să se indice unitățile de măsură ale tuturor mărimilor ce intervin în rezolvarea problemei.

(3,25 p)

III. O substanță S participă la procesul de de extracție lichid-lichid, bazat pe distribuția între apă și cloroform. Volumul de cloroform este notat cu V_o iar volumul de apă cu V_{aq} . Se cer:

- a) Să se scrie expresia K_d pentru substanța S și să se precizeze semnificația mărimilor care intervin în constanta de distribuție K_d ;
- b) Să se demonstreze expresia dependenței randamentului de extracție în faza organică ($\eta_{extracție}$) în funcție de K_d și volumele celor două faze nemiscibile;
- c) Să se dea alte două exemple de solvenți nemiscibili cu apa, din clase diferite de compuși organici (formula chimică și denumire).

(4 pct)

Oficiu

(1p)

Barem si Rezolvare:**I.** a) adevărat: 1, 3, 5 și fals 2, 4

5x0,35 = 1,75p

II.

$$9 \mu\text{g} / \text{mL} = 9 \times 10^{-6} \text{ g/mL} = 9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$C_e = 9 \times 10^{-3} / 180 = 5 \times 10^{-5} \text{ M} \quad 0,25 \text{ p}$$

$$A = \epsilon b C \quad 0,25 \text{ p}$$

$$\epsilon = \frac{A_e}{b \times C_e} = \frac{0,5}{1 \times 5 \times 10^{-5}} = 10^4 \text{ L/mol} \times \text{cm} \quad 0,5 \text{ p} + 0,25 \text{ p (unități de măsură)}$$

$$A_2 = \epsilon b C_2 \quad C_2 = \frac{A_2}{\epsilon \times b} = \frac{0,9}{10^4 \times 1} = 9 \times 10^{-5} \text{ M AAS} \quad 0,5$$

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \quad 1 \times C_1 = 100 \times 9 \times 10^{-5} \quad C_1 = 9 \times 10^{-3} \text{ M AAS} \quad 0,5$$

$$1000 \text{ mL} \dots\dots\dots 9 \times 10^{-3} \times 180 \text{ g AAS}$$

$$50 \text{ mL} \dots\dots\dots m = 0,081 \text{ g AAS} \quad 0,25$$

$$81 \text{ mg} \quad 0,25$$

$$0,18 \text{ g tabletă} \dots\dots\dots 0,081 \text{ g AAS}$$

$$100 \dots\dots\dots x = 45\% \quad 0,5$$

III)**a)** Echilibrul octo roprozontat prin:

1 pct



Constanta de distributie are expresia:

$$K_d = \frac{[S]_{\text{o}}}{[S]_{\text{aq}}}$$

[S]_o – concentratia la echilibru in faza organica;[S]_{aq} – concentratia la echilibru in faza apoasa;**b)**

$$[S]_{\text{o}} = \frac{n_{\text{o}}(S)}{V_{\text{o}}} \quad [S]_{\text{aq}} = \frac{n_{\text{aq}}(S)}{V_{\text{aq}}}$$

n_o(S) – cantitatea in moli din substanta S, la echilibru, in faza organica;V_o – volumul fazei organice;n_{aq}(S) – cantitatea in moli din substanta S, la echilibru, in faza organica;V_{aq} – volumul fazei organice;

Prin definitie: $\eta_{\text{extracție}} = \frac{n_o(S)}{n_o(S) + n_{aq}(S)}$

Tinând cont de expresiile de mai sus, se va obține următoarea expresie:

$$\eta_{\text{extracție}} = \frac{[S]_o V_o}{[S]_o V_o + [S]_{aq} V_{aq}}$$

Utilizând formula K_d de la pct 1 (adică $[S]_o = [S]_{aq} K_d$), va rezulta expresia:

$$\eta_{\text{extracție}} = \frac{K_d V_o}{K_d V_o + V_{aq}}$$

2 pct

c) De exemplu: C_6H_{14} (hexan); CH_3OCH_3 (dimetil eter).

(0,5 pct pentru fiecare solvent scris corect)

1 pct

Oficiu 1 pct

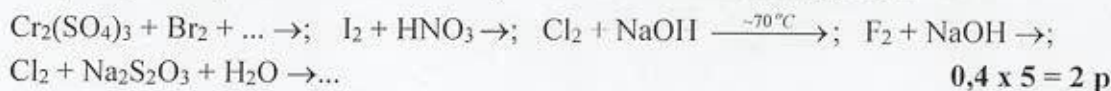
Total: 10 pct

Universitatea din București
Facultatea de Chimie, Secțiile Chimie și Biochimie Tehnologică
Examen de licență – sesiunea iunie 2019

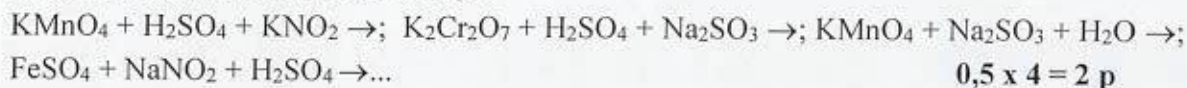
Varianta 1

Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice din chimia halogenilor:

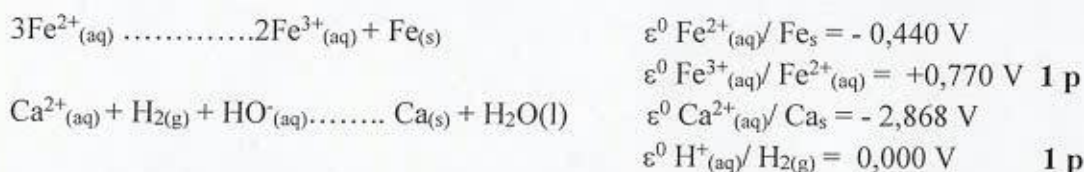


2. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice și indicați rolul acidului azotos (respectiv NO_2^-/H^+) și sulfiților în fiecare reacție:



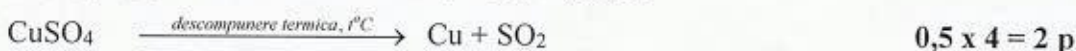
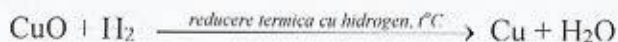
3. Scrieți formulele și redați structurile acizilor ditionos și hipofosforos. $\mathbf{0,25 \times 2 = 0,5 \text{ p}}$

4. Arătați dacă reacțiile de mai jos sunt posibile în soluție apoasă și în ce sens se desfășoară. Justificați! Utilizați pentru argumentare valorile potențialelor de reducere standard date.

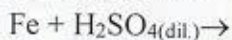
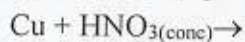


5. Alegeți, dintre variantele propuse, metoda/metodele de obținere pentru metalul respectiv! Răspundeți prin Da sau Nu!

Cu



6. Cunoscând reactivitatea metalelor față de hidracizi și oxiacizi, față de acizii diluați și acizii concentrați, scrieți produșii următoarelor reacții chimice:

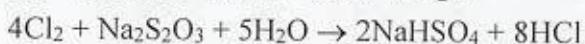
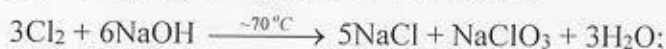
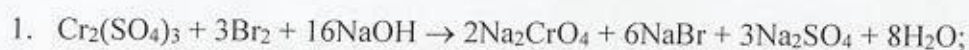


$\mathbf{0,25 \times 2 = 0,5 \text{ p}}$

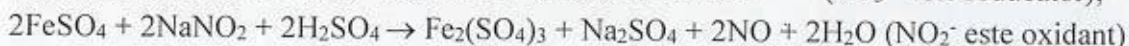
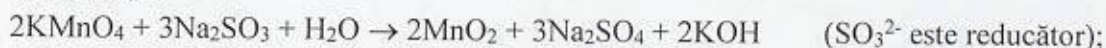
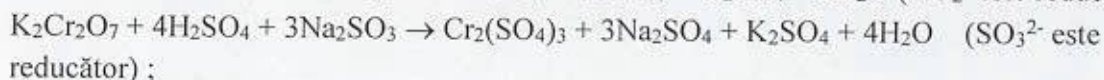
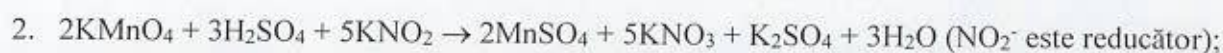
Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

Chimie anorganică

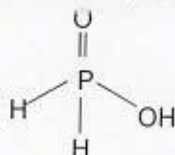
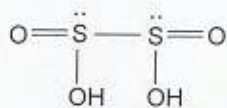
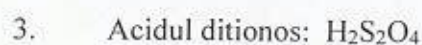
Rezolvare



0,4 x 5 = 2 p



0,5 x 4 = 2 p

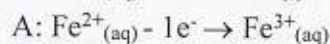
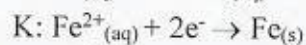
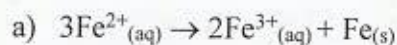


0,25 x 2 = 0,5 p



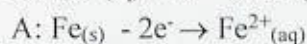
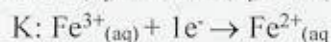
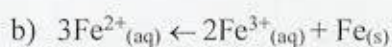
$$\varepsilon^0 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})} = -0,440 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} = +0,770 \text{ V}$$



$$E = \varepsilon^0(\text{K}) - \varepsilon^0(\text{A}); \quad E = -0,440 - 0,770 = -1,210 \text{ V}$$

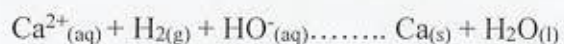
Concluzie: Reacția nu are loc de la stânga la dreapta



$$E = \varepsilon^{\circ}(K) - \varepsilon^{\circ}(A); E = +0,770 - (-0,440) = +1,210 \text{ V}$$

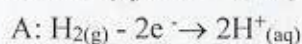
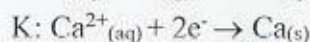
Concluzie: reacția are loc de la dreapta la stânga.

1 p



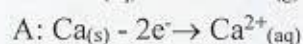
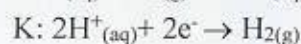
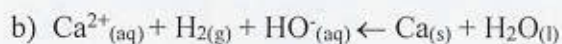
$$\varepsilon^{\circ} \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ca}_{(\text{s})} = -2,868 \text{ V}$$

$$\varepsilon^{\circ} \text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} = 0,000 \text{ V}$$



$$E = \varepsilon^{\circ}(K) - \varepsilon^{\circ}(A); E = -2,868 - 0,000 = -2,868 \text{ V}$$

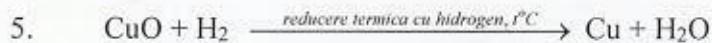
Concluzie: Reacția nu are loc de la stânga la dreapta.



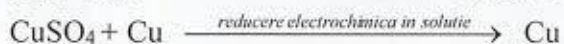
$$E = \varepsilon^{\circ}(K) - \varepsilon^{\circ}(A); E = 0 - (-2,868 \text{ V}) = +2,868 \text{ V}$$

Concluzie: Reacția are loc de la dreapta la stânga.

1 p



Da



Da

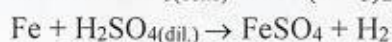


Da



Nu

0,5 x 4 = 2 p



0,25 x 2 = 0,5 p

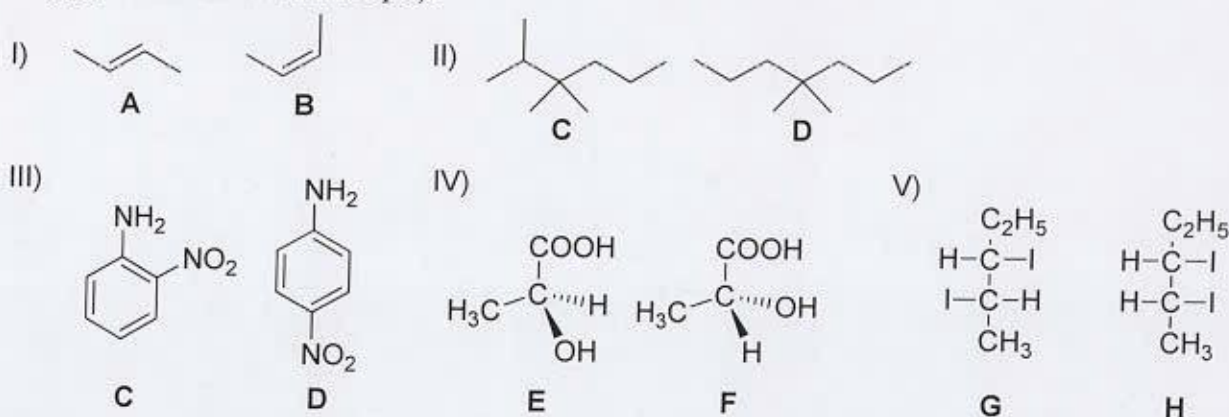


PROGRAMUL DE STUDII BIOCHIMIE TEHNOLOGICĂ

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 1

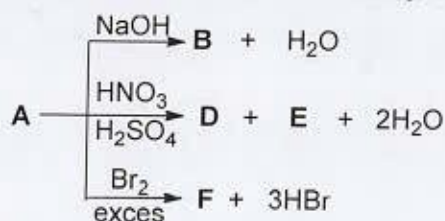
1. (3p) Se dau următorii compuși:



Se cere:

- Indicați tipul de izomerie pentru fiecare pereche de compuși de la punctele I)-V).
- În cazul compusului **A**, precizați tipul de hibridizare al tuturor atomilor de carbon.
- Stabiliți și justificați configurația absolută a atomului de carbon chiral pentru compusul **E**, conform convenției Cahn-Ingold-Prelog.

2. (3p) Compusul **A** conține 76,60% C, 6,38% H, are masa molară egală cu 94 g/mol și reacționează conform schemei de mai jos:



Se cere:

- Determinați formula moleculară a compusului aromatic **A**.
- Scrieți formulele de structură și indicați denumirile compușilor **A**, **B**, **D**, **E** și **F**.
- Indicați și scrieți mecanismul reacției prin care se obține compusul **D** sau **E**.

3. (3 p) Serotonina este un neurotransmițător cunoscut și sub numele de 5''-hidroxi-triptamină. Serotonina se obține din triptofan prin hidroxilare în poziția 5' (mediată de *triptofan 5'-hidroxilază*) urmată de decarboxilare (mediată de *5'-hidroxitriptofan carboxilază*). Scrieți reacțiile de obținere a serotoninei din triptofan.

1p oficiu

Se dau masele atomice relative: $A_C = 12$; $A_H = 1$; $A_O = 16$



PROGRAMUL DE STUDII BIOCHIMIE TEHNOLOGICĂ

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 1

BAREM DE EVALUARE ȘI NOTARE

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

1 punct din oficiu

1. **3 puncte** din care:

a) **5 x 0,3 puncte** fiecare pereche de compuși indicată corect:

- I) izomeri geometrici
- II) izomeri de catenă
- III) izomeri de poziție
- IV) izomeri optici/enantiomeri
- V) diastereoizomeri

b) **0,5 puncte** - 2 atomi hibridizați sp^2 și doi atomi hibridizați sp^3

c) **1 punct** din care:

- ✓ **0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației - convenția CIP - ordinea de prioritate:
-OH> -COOH>-CH₃>-H
- ✓ **0,5 puncte** - configurație *S*

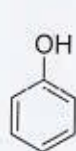
2. **3 puncte** din care:

a) **0,5 puncte** - determinarea formulei moleculare a compusului A

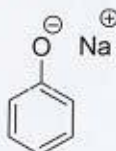
C: $76,60/12 = 6,38$	6	$(C_6H_6O)_n$
H: $6,38/1 = 6,38$	6	$n = 94/94 = 1$
O: $17,02/16 = 1,06$	1	C₆H₆O

b) **1,5 puncte** din care:

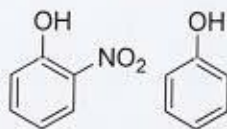
- ✓ **5 x 0,2 puncte** structura corectă pentru A, B, D, E și F
- ✓ **5 x 0,1 puncte** denumirea corectă pentru A, B, D, E și F.



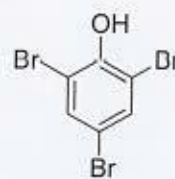
A
fenol



B
fenoxid de sodiu



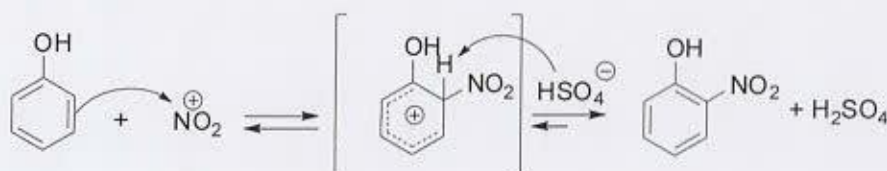
D sau E
o-nitrofenol/p-nitrofenol



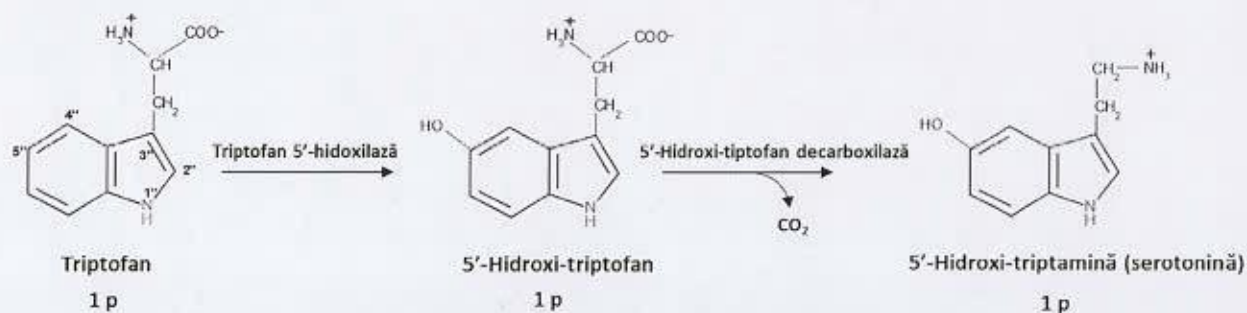
F
1,3,5-tribromofenol

c) **1 punct**, din care:

- ✓ 0,25 puncte - mecanism SE
- ✓ 0,25 puncte - formarea reactantului electofil - ion nitroniu
- ✓ 0,5 puncte - scrierea corectă a complexului sigma



3. **3 puncte** din care:



Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

LICENTA IUNIE 2019

BIOCHIMIE TEHNOLOGICA

TERMODINAMICA CHIMICA

SUBIECTUL I

1. Definiți căldura de combustie (ardere).
2. Căldura de combustie standard a propanului este $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$, iar căldurile de formare pentru dioxidul de carbon gazos și apa lichidă sunt $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ și $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 - a. Scrieți ecuația reacției de ardere a propanului;
 - b. Calculați căldura de formare a propanului gazos.

SUBIECTUL II

1. Definiți potențialul chimic în raport cu potențialul termodinamic Gibbs.
2. Criterii de evoluție și echilibru în raport cu potențialul termodinamic Gibbs.
3. Pentru reacția: $\text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$ se cunosc $\Delta_r H_{298}^0 = -176 \text{ kJ mol}^{-1}$ și $\Delta_r S_{298}^0 = -284,8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Să se calculeze variația standard de energie liberă Gibbs și să se precizeze dacă reacția este spontană.

ELECTROCHIMIE

Fie electrodul $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+$

- a. Să se precizeze numărul de oxidare al cromului în $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; care dintre speciile care conțin crom joacă rolul de agent oxidant?
- b. Să se scrie reacția de electrod.
- c. Să se scrie expresia ecuației Nernst.
- d. Să se calculeze potențialul reversibil de electrod în următoarele condiții: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 6 \text{ mM}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 2,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 1$. Se consideră că potențialul standard de electrod, E^0 are valoarea de $+1,33 \text{ V}$ la 25° C . Constanta Faraday este $F = 96500 \text{ C/mol}$

BAREM LICENTA IUNIE 2019

BIOCHIMIE TEHNOLOGICA

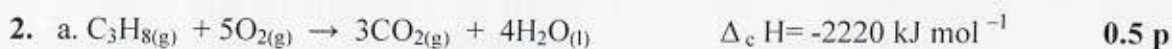
BAREM TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

1. Căldura de combustie reprezintă efectul termic degajat la arderea completă a unui mol de compus, la presiunea de o atmosferă și la o temperatură dată, până la formare de oxizi stabili. Căldura standard de combustie se notează: $\Delta_c H_{298}^0$. **0,5 p**



b. $\Delta H_r = \sum \Delta^f H [\text{produși}] - \sum \Delta^f H [\text{reactanți}]$

$$\Rightarrow \Delta_c H (C_3H_8) = 3 \cdot \Delta^f H (CO_2) + 4 \cdot \Delta^f H (H_2O) - \Delta^f H (C_3H_8) - 5 \cdot \Delta^f H (O_2)$$

$$\Rightarrow \Delta^f H (C_3H_8) = 3 \cdot \Delta^f H (CO_2) + 4 \cdot \Delta^f H (H_2O) - 5 \cdot \Delta^f H (O_2) - \Delta_c H (C_3H_8)$$

$$\Rightarrow \Delta^f H (C_3H_8) = 3 \cdot (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \cdot (-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-2220 \text{ kJ mol}^{-1}) =$$

$$\Rightarrow \Delta^f H (C_3H_8) = -1180.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1143.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 2220 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta^f H (C_3H_8) = -103.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1 p

SUBIECTUL II

1. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i$ **0,5 p**

2. $\Delta G_{T,P} \leq 0$ **0,5 p**

3. $\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ **0,5 p**

$$\Delta G_{T,P} = -176 - 298 \cdot (-284,8) \cdot 10^{-3} = -91,13 \text{ kJ} < 0$$
 0,5 p

Reacția este posibilă la temperatura de 298 K. **0,5 p**

BAREM ELECTROCHIMIE

: Oficiu: 0,5 Subiect: a) $2 \cdot 0.25$; b) 0,5; c) 1,5; d) 2,5

Total: 5 p

Bioelectrochimie

Rezolvare:

a. Cr are număr de oxidare +6 . $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ este agent oxidant.



c. $E_{rev} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ (sau în activități)

d. $\text{pH}=1$ înseamnă $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ și $E_{rev} = 1,33 + \frac{0.0257}{6} \ln \frac{0,006(0,1)^{14}}{(0.0025)^2} = 1.22 \text{ V}$

Departamentul de Chimie Organica, Biochimie si Cataliza

Procese si operatii in biotehnologie

Subiecte examen licenta Biotehnologie iunie 2019

Varianta 1.

Subiectul 1.

Se supun uscarii 60 grame solid umed avand umiditatea initiala $U_i = 45\%$ din masa solidului uscat. Durata uscarii pana cand se ajunge la o umiditate de 10% este 2 ore. Se cer:

- a) care ar fi durata de timp pana la eliminarea totala a umiditatii, si
- b) care este masa de solid rezultata in urma procesului de uscare daca umiditatea remanenta ar fi 2%.

a.) Durata de timp pana la care se atinge umiditatea remanenta de 10% este jumătate din durata de timp necesara uscarii totale – **2,5 puncte**

Timpul necesar uscarii totale a solidului $2 \times 2 = 4$ ore. – **2.5 puncte**

b) Ecuatia de bilant de masa pentru procesul de uscare - **2 puncte**

$$m_{\text{solid umed initial}} = m_{\text{solid uscat}} + \text{umiditate initiala} = m_{\text{solid uscat}} + 0,45 \times m_{\text{solid uscat}}$$

$$60 = S_u + 0,45 \times S_u$$

$$S_u = 60/1,45 = 41.38 \text{ grame}$$

masa de solid rezultata in urma procesului de uscare daca umiditatea remanenta ar fi 2% - **2 puncte**

$$S_u = 41.38 \text{ grame}$$

$$\text{Umiditate remanenta } 2\% \text{ din } 41.38 \text{ grame} = 0,02 \times 41.38 = 0.827 \text{ grame}$$

$$\text{Masa de solid cu } 2\% \text{ umiditate} = 41.38 + 0.827 = 42.207 \text{ grame}$$

Oficiu – **1 punct**

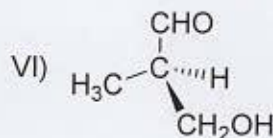
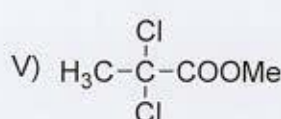
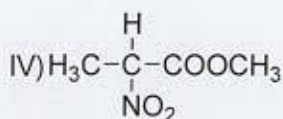
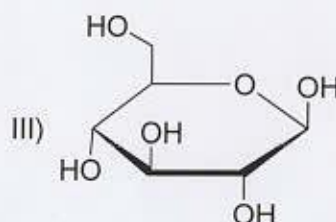
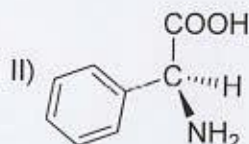
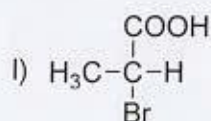


PROGRAMUL DE STUDII CHIMIE

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 1

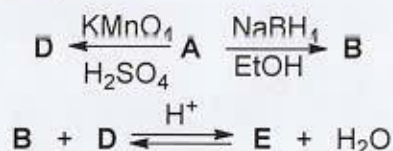
1. (3p) Se dau următorii compuși:



Se cere:

- Indicați care dintre compușii I-V) prezintă izomerie optică și pentru fiecare dintre compuși indicați numărul de enantiomeri.
- Stabiliți și justificați configurația absolută a atomului de carbon chiral pentru compusul reprezentat la VI), conform convenției Cahn-Ingold-Prelog.

2. (3p) Compusul **A** conține 54,54% C, 9,09% H, are masa moleculară egală cu 44 g/mol și participă la următoarea schemă de reacții:



- Să se determine formula moleculară a compusului **A**.
- Scrieți formulele de structură și indicați denumirile compuşilor **A**, **B**, **D** și **E**.
- Indicați și scrieți mecanismul reacției prin care se obține compusul **E**.

3. (3p) a) Scrieți formulele de structură ale tiofenului și pirolului.

b) Scrieți condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un compus pentru a fi aromatic. Comparați și justificați caracterul aromatic al celor doi compuși de la punctul a).

c) Scrieți structurile de rezonanță ale tiofenului.

1p oficiu

Se dau masele atomice relative: $A_{\text{C}} = 12$; $A_{\text{H}} = 1$; $A_{\text{O}} = 16$



PROGRAMUL DE STUDII CHIMIE

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 1

BAREM DE EVALUARE ȘI NOTARE

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

1 punct din oficiu

1. 3 puncte din care:

a) 2 puncte din care:

- ✓ **4 x 0,25 = 1 punct** - prezintă izomerie optică compușii I) II), III) și IV)
- ✓ **1 punct** - numărul de enantiomeri
 - a) **0,2 puncte** - 2 enantiomeri
 - b) **0,2 puncte** - 2 enantiomeri
 - c) **0,4 puncte** - 32 enantiomeri
 - d) **0,2 puncte** - 2 enantiomeri

b) 1 punct din care:

- ✓ **0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației - convenția CIP - ordinea de prioritate:
-CHO > -CH₂OH > -CH₃ > -H
- ✓ **0,5 puncte** - configurație *R*

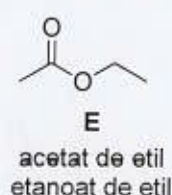
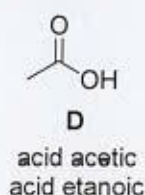
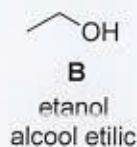
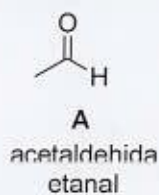
2. 3 puncte din care:

a) 0,5 puncte - determinarea formulei moleculare a compusului A

C: 54,54/12 = 4,54	2	(C ₂ H ₄ O) _n
H: 9,09/1 = 9,09	4	n = 44/44 = 1
O: 36,37/16 = 2,27	1	C₂H₄O

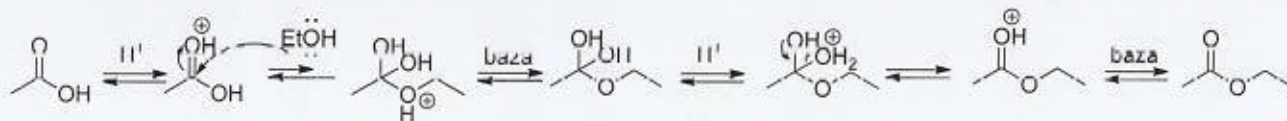
b) 1,2 puncte din care:

- ✓ **4 x 0,2 puncte** structura corectă pentru A, B, D și E
- ✓ **4 x 0,1 puncte** denumirea corectă pentru A, B, D și E.



c) 1,3 punct, din care:

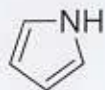
- ✓ **0,8 puncte** - mecanism S_NAc/Adiție-Eliminare
- ✓ **0,5 puncte** - mecanism descris corect





3. **3 puncte** din care:

a) **2 x 0,5 puncte** structura corectă



pirol

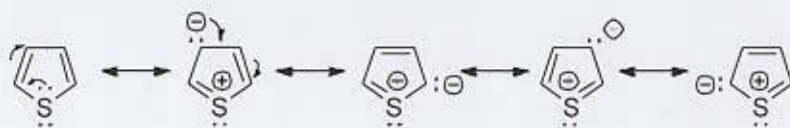


tiofen

b) **1 punct** justificare corectă - condiții caracter aromatic: conjugare continuă; respectă regula lui Hückel ($4n+2e\pi$); structură plană

0,5 puncte - caracterul aromatic scade de la tiofen la pirol - electronegativitate mai mică a sulfurului.

c) **0,5 puncte** structuri limită corecte



LICENTA Iunie 2019
CHIMIE

CINETICA CHIMICA

Holbrook și Marsh au studiat descompunerea termică a clorurii de etil (T. Faraday Soc., 63 (1967) 643:654), proces ce generează doi produși de reacție dintre care unul este un hidracid. La 517.7°C s-a determinat $k = 0.00693 \text{ s}^{-1}$ pentru o presiune inițială a reactantului de 2000 Pa.

Cerințe:

- a) scrieți ecuația de reacție a procesului de descompunere termică a clorurii de etil;
- b) calculați timpul de înjumătățire;
- c) calculați presiunea totală din sistem după 1 minut și 40 de secunde

Indicații:

Inițial ($t = 0$) există numai clorură de etil în sistem.

Volumul incintei în care are loc reacția rămâne constant.

ELECTROCHIMIE

Pentru celula galvanică: $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+} (0,05\text{M}), \text{Fe}^{3+} (0,001\text{M})/\text{H}_2 (1 \text{ atm}), \text{H}^+ (10^{-7}\text{M})/\text{Pt}$

- a. Să se scrie reacțiile de electrod.
- b. Să se indice funcția și semnul încărcării fiecărui electrod.
- c. Să se scrie reacția globală a pilei.
- d. Să se calculeze tensiunea pilei.

Se cunoaște potențialul standard $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$.

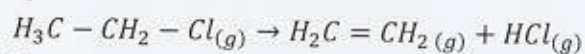
BAREM LICENTA IUNIE 2019
CHIMIE

BAREM CINETICA

oficiu

0.5 p

a)



1 p

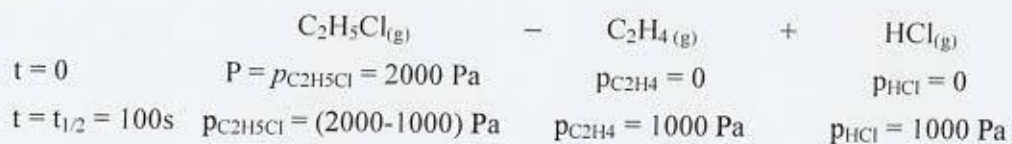
b)

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0.693}{0.00693s^{-1}} = 100s$$

1.5 p

c)

$t = 1 \text{ min. } 40s = 100s = t_{1/2} \Rightarrow$ s-a consumat jumătate din cantitatea inițială de reactant.



2 p

presiunea totală din sistem este suma presiunilor parțiale:

$$P = p_{C_2H_5Cl} + p_{C_2H_4} + p_{HCl} = (2000-1000) \text{ Pa} + 1000 \text{ Pa} + 1000 \text{ Pa} = 3000 \text{ Pa}$$

BAREM ELECTROCHIMIE

Oficiu: 0,5 Subiect: a) 0,5; b) 3; c) 0,5; d) 0,5

Total: 5 p

Rezolvare:



b. $E_{\text{rev, stânga}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ 0,9

$E_{\text{rev, stânga}} = 0,77 + 0,0257 \ln \frac{0,05}{0,001} = 0,669\text{V}$ 0,1

$E_{\text{rev, dreapta}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$ 0,9

$E_{\text{rev, dreapta}} = 0 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{10^{-14}}{1} = -0,414\text{V}$ 0,1

Prin urmare, electrodul din stânga este catod (0,25), încărcat pozitiv (0,25), iar cel din dreapta este anod (0,25), încărcat negativ (0,25).



d. $E_{\text{rev}} = E_{\text{rev, c}} - E_{\text{rev, a}}$ 0,4

$E_{\text{rev}} = 0,669 + 0,414 = 1,083\text{ V}$ 0,1

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

Departamentul de Chimie Organica, Biochimie & Cataliza

Examen de licenta – Sesiunea Iunie 2019

Subiect **Tehnologie Chimica**

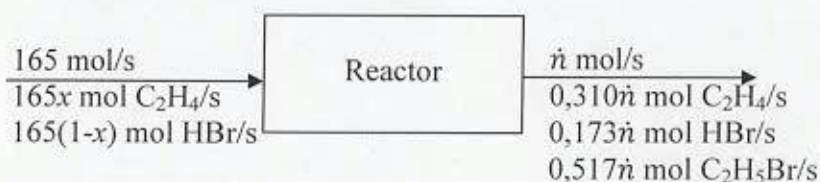
Se realizează reacția dintre etenă și acid bromhidric într-un reactor continuu. Acesta este alimentat cu un amestec etenă – acid bromhidric având debitul de 165 mol/s. Produsul de reacție conține 51,7 % bromură de etil și 17,3 % HBr (procente molare). Se cere:

- Să se reprezinte schema bloc a procesului, indicând debitele molare (mol/s) din fiecare component participant la proces;
- Să se scrie ecuațiile de bilanț pentru speciile atomice carbon și brom și, pe baza acestora, să se calculeze debitul (mol/s) amestecului de reacție la ieșirea din reactor și conversia reactantului limitativ, precizând care este acesta;
- Să se întocmească bilanțul pe specii moleculare pe reactor, în mol/s și kg/s;
- Să se calculeze gradul de avansare a reacției.

Se dau masele atomice: $A_H = 1$, $A_C = 12$, $A_{Br} = 80$.

Rezolvare și barem

- a) Pentru 165 mol/s amestec alimentat în reactor, notând cu x fracția molară a etenei din acest amestec și cu $\dot{n}$ debitul molar al amestecului ce părăsește reactorul și calculând fracțiile molare ale componentelor din produsul de reacție pe baza compoziției date, schema bloc a procesului este:



- b) Ecuația de bilanț pe specii atomice se scrie: intrat = ieșit 0,5 p

Bilanțul C:

$$165x \text{ mol C}_2\text{H}_4/\text{s} \cdot 2 \text{ mol C/mol C}_2\text{H}_4 = 0,310\dot{n} \text{ mol C}_2\text{H}_4/\text{s} \cdot 2 \text{ mol C/mol C}_2\text{H}_4 + 0,517\dot{n} \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{Br/s} \cdot 2 \text{ mol C/mol C}_2\text{H}_5\text{Br}$$

Bilanțul Br:

$$165(1-x) \text{ mol HBr/s} \cdot 1 \text{ mol Br/mol HBr} = 0,173\dot{n} \text{ mol HBr/s} \cdot 1 \text{ mol Br/mol HBr} + 0,517\dot{n} \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{Br/s} \cdot 1 \text{ mol Br/mol C}_2\text{H}_5\text{Br}$$

Rezolvând sistemul format din cele două ecuații de bilanț, se obține:

$$\dot{n} \approx 108,8 \text{ mol/s;}$$

$$x = 0,545 \Rightarrow (1-x) = 0,455$$

Întrucât raportul molar $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HBr}$ (0,545/0,455) din amestecul alimentat în reactor este mai mare decât raportul stoechiometric (= 1), **HBr este reactantul limitativ**.

$$\text{Conversia HBr} = 100 \cdot (\text{mol HBr intrat în reactor} - \text{mol HBr ieșit din reactor}) / \text{mol HBr intrat în reactor} = 100 (165 \cdot 0,455 - 0,173 \cdot 108,8) / 165 \cdot 0,455 = 74,9 \%$$

- c) Bilanțul de materiale pe specii moleculare pe reactor este prezentat în tabelul:

	Materiale intrate		Materiale iesite	
	mol/s	kg/s	mol/s	kg/s
C₂H₄	89,9	2,5	33,7	0,94
HBr	75,1	6,1	18,8	1,52
C₂H₅Br	-	-	56,3	6,14
TOTAL	165	8,6	108,8	8,6

Se observă că bilanțul în moli nu “se închide”, reacția având loc cu variația (scăderea) numărului de moli.	
d) Gradul de avansare a reacției se calculează din ecuația: $\dot{n}_i = (\dot{n}_i)_0 + \nu_i \dot{\xi}$ pentru oricare din componentele i din sistem. De exemplu, pentru $i = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, ecuația de mai sus devine: $(108,8)(0,517) = 0 + (1)\dot{\xi}$ $\Rightarrow \dot{\xi} \approx 56,3 \text{ mol/s.}$	1 p
Din oficiu:	1 p
Total:	10 p