

CHIMIE ANALITICA

Subiect I:

Sa se aleaga variantele corecte si incorecte ale urmatoarelor afirmatii:

- A. Absorbanta este o marime adimensionala;
- B. Grosimea stratului absorbant se masoara in mol/L;
- C. Unitatea de masura a coeficientului molar de absorbtie este $\text{mol} \times \text{L/cm}$;
- D. O curba de calibrare se reprezinta $A = f(C)$.

2 puncte

Subiect II:

Pentru solutia 1 a complexului X, de concentratie $C_1 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, s-a inregistrat o absorbanta de 0,45 unitati, la lungimea de unda de 470 nm, folosind o cuva cu grosima stratului absorbant de $l_1 = 20 \text{ mm}$. Se cer urmatoarele:

1. Denumirea legii care sta la baza determinarii spectrometrice cantitative a complexului, expresia matematica si explicitarea fiecarui termen in parte, inclusiv unitatile de masura ale acestora.
2. Absortivitatea molară a complexului.
3. Absorbanta unei solutii 2 a complexului, de concentratie $C_2 = 0,4 \text{ ppm}$, masurata la 470 nm, folosind o celula cu grosimea stratului absorbant $l_2 = 10 \text{ mm}$. ($M_X = 200 \text{ g/mol}$).
4. Absorbantele celor doua solutii daca acestea se dilueaza de 4 ori.

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

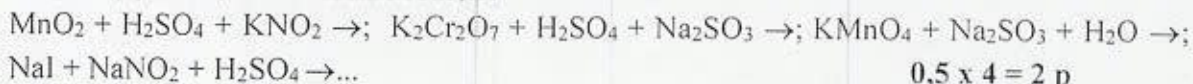
7 puncte

Oficiu
punct

1

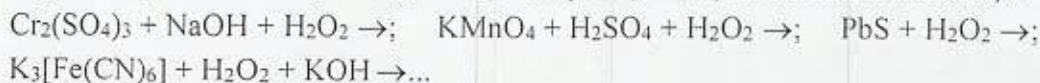
Chimie anorganică

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



0,5 x 4 = 2 p

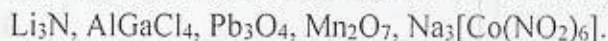
2. Reprezentați structura apei oxigenate și completați ecuațiile următoarelor reacții:



Structură: 0,5 p

Reacții: 0,5 x 4 = 2 p

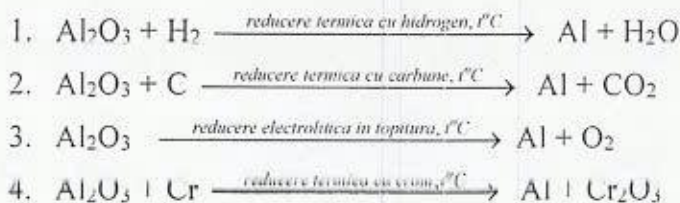
3. Stabiliți stările de oxidare ale elementelor în următorii compuși:



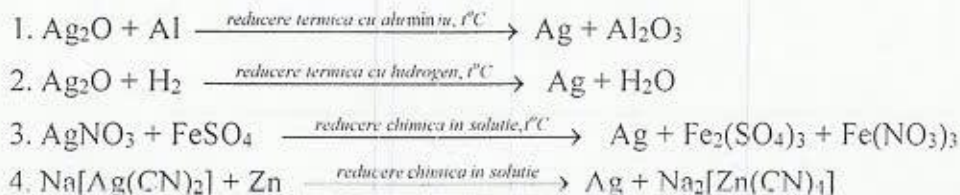
0,1 x 5 = 0,5 p

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

Al



Ag



0,5 x 8 = 4 p

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea iunie 2019

Varianta 1

1. (3p) Scrieți formulele structurale pentru următorii compuși și indicați tipul de izomerie pentru fiecare caz.

a) 2-hidroxiutan

b) 1-bromopropena

c) acid 2(*R*)-aminopropionic

2. (3p) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și precizați ce tip de reacție are loc:

a) acetona + acid cianhidric $\longrightarrow$?

b) benzen + brom $\xrightarrow{\text{FeBr}_3}$?

c) fenol + acid azotic $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$?

3. (3p) a) Indicați condițiile de aromaticitate.

b) Scrieți formulele de structură ale pirolului și furanului.

c) Comparați și justificați caracterul aromatic al furanului și pirolului.

1p. offelu

LICENTA IUNIE 2019

CHIMIA MEDIULUI

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.

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.

Subiect „Procese tehnologice si protectia mediului”

Sesiunea Iunie 2019

Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, precizați:

- a. Care sunt componentele catalizatorului auto, ce rol îndeplinește și ce proprietăți are fiecare dintre acestea?
- b. Care sunt reacțiile catalitice ce au loc pe catalizatorul cu trei căi?

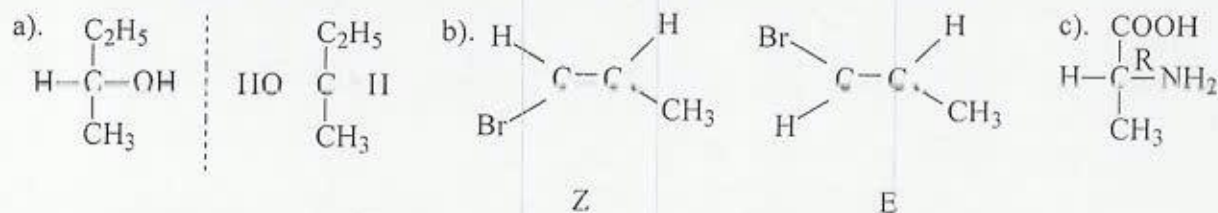
SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea iunie 2019

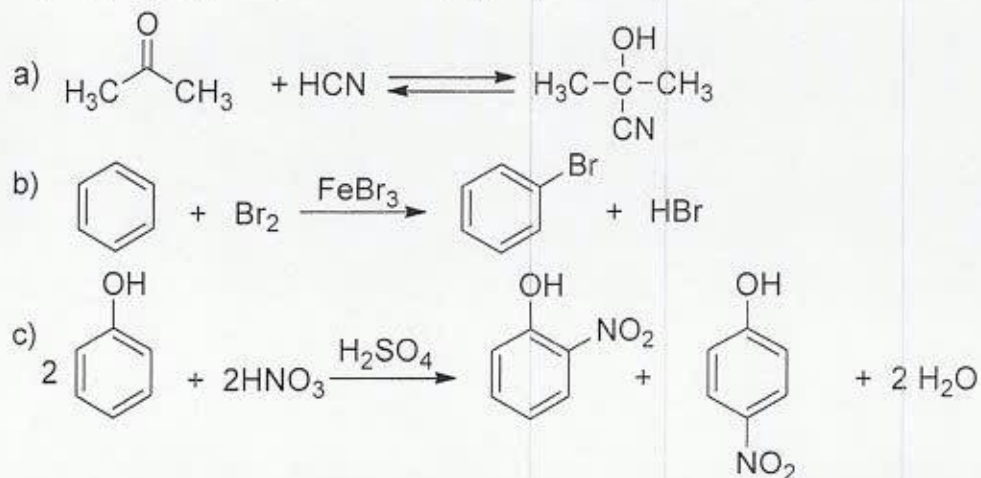
BAREM Varianta 1

1. a) enantiomeri (enantiomerie) 1p; b). diastereoizomeri (diastereoizomerie) Z, E 1p; c) 1p

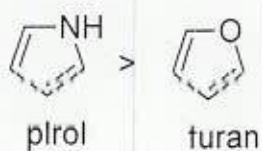
Total 3p



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



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



1 p. oficiu

Chimie Analitica:

Barem:

Oficiu – 1 punct

Subiect I – 2 puncte

Subiect II – 7 puncte

1. – 2 puncte

2. – 2 puncte

3. – 2 puncte

4 – 1 punct

Rezolvare:

Subiect I:

Variante corecte: A, D

2 x 0,5 = 1pct

Variante incorecte: B, C

2 x 0,5 = 1pct

Subiect II.

1. Legea Bouger-Lambert- Beer este baza determinarilor cantitative in spectrometria moleculara de absorbtie UV-VIS 0,50 pct

Ecuatia matematica a legii Bouger-Lambert-Beer :

$A = \epsilon C l$ 0,50 pct

A – absorbanta, parametru adimensional 0,25 pct

ϵ - coeficient molar de absorbtie sau absorbtivitate molară,

$[\epsilon] = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 0,25 pct

C – concentratie molară, $[C] = \text{mol L}^{-1}$ sau $[C] = \text{M}$ 0,25 pct

l – grosimea stratului absorbant, dimensiunea celulei; $[l] = \text{cm}$ 0,25 pct

2. $A_1 = \epsilon C_1 l_1$; $\epsilon = A_1 / (C_1 \times l_1)$ 1 pct

$\epsilon = 0,45 / (2,5 \times 10^{-5} \times 2) = 9000 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ 1 pct

3. $C_2 = 0,4 \text{ ppm} = 0,4 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 0,5 pct

1 mL..... $(0,4 \times 10^{-6} \text{ g} / 200) \text{ moli..}$

1000 mL.....y moli

$y = 2 \times 10^{-5} \text{ moli / L}$

$A_2 = \epsilon C_2 l_2$, $A_2 = 9000 \times 2 \times 10^{-5} \times 1 = 0,18 \text{ unitati absorbanta}$ 0,5 pct

4. $A_1 / 4 = 0,123 \text{ u.a.}$ 0,5 pct

$A_2 / 4 = 0,045 \text{ u.a.}$ 0,5 pct

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)

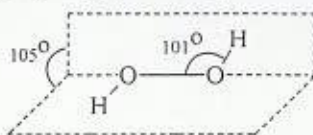
Chimie anorganică
Rezolvare

1. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (NO_2^- este reducător);
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (SO_3^{2-} este reducător);
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$ (SO_3^{2-} este reducător);
 $2\text{NaI} + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (NO_2^- este oxidant).

0,5 x 4 = 2 p

2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

0,5 x 4 = 2 p



0,5 p

3. $\text{Li}_3^{+1}\text{N}^{-3}$, $\text{Al}^{+3}\text{Ga}^{+1}\text{Cl}_4^{-1}$, $\text{Pb}_3^{+2,+4}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7^{-2}$, $\text{Na}_3^{+1}[\text{Co}^{+3}(\text{NO}_2)_6^{-1}]$. 0,1 x 5 = 0,5 p

4. Al

- | | | |
|---|-------------------------------------|----|
| 1. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{reducere termica cu hidrogen, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ | Nu |
| 2. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \xrightarrow{\text{reducere termica cu carbon, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Al} + \text{CO}_2$ | Nu |
| 3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{reducere electrolitica in topitura, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Al} + \text{O}_2$ | Da |
| 4. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr} \xrightarrow{\text{reducere termica cu crom, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ | Nu |

Ag

- | | | |
|---|---|----|
| 1. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Al} \xrightarrow{\text{reducere termica cu aluminiu, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Ag} + \text{Al}_2\text{O}_3$ | Nu |
| 2. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{reducere termica cu hidrogen, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ | Da |
| 3. $\text{AgNO}_3 + \text{FeSO}_4 \xrightarrow{\text{reducere chimica in solutie, } t^\circ\text{C}}$ | $\text{Ag} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Da |
| 4. $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \xrightarrow{\text{reducere chimica in solutie}}$ | $\text{Ag} + \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ | Da |

0,5 x 8 = 4 p

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

BAREM LICENTA IUNIE 2019

CHIMIA MEDIULUI

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

2. a. $C_3H_8(g) + 5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O(l)$ $\Delta_c H = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ 0,5 p

b. $\Delta_r H = \sum \Delta_f H [\text{produși}] - \sum \Delta_f H [\text{reactanți}]$

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

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

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

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

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

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.

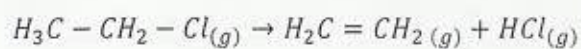
0,5 p

BAREM CINETICA

oficiu

0.5 p

a)



1 p

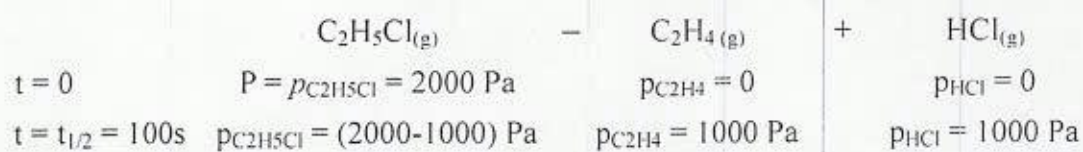
b)

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

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:

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

Rezolvarea subiectului de **Procese Tehnologice si Protectia Mediului**
Sesiunea **Iunie 2019**

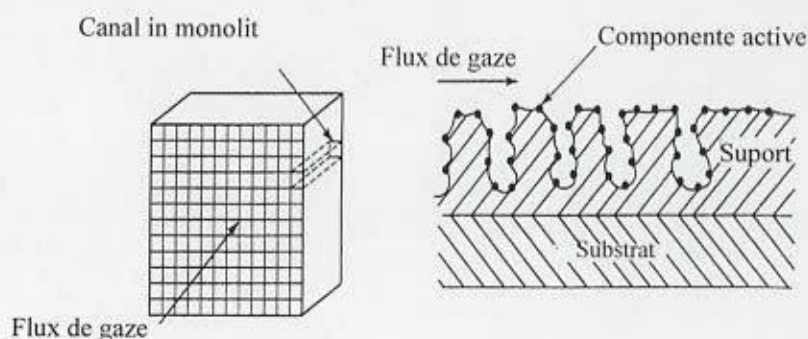
Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, precizați:

- a. Care sunt componentele catalizatorului auto, ce rol îndeplinește și ce proprietăți are fiecare dintre acestea?
- b. Care sunt reacțiile catalitice ce au loc pe catalizatorul cu trei căi?

Rezolvare

a. Componentele catalizatorului auto:

- Catalizatorul este compus din mai multe componente: - 1,00 p
 - Substratul monolitic
 - Suportul catalizatorului
 - Componentele active
 - Promotori și stabilizatori
- Substratul monolitic – este o structură continuă, unitară, ce trebuie să posede anumite proprietăți:
 - să aibă o bună rezistență la șocuri și vibrații, - 0,25 p
 - să aibă o bună rezistență termică (punct de topire ridicat), - 0,25 p
 - să permită trecerea ușoară a fluxului de gaze (cădere mică de presiune) - 0,25 p
 - monoliții utilizați la ora actuală sunt ceramici sau metalici (mai rar) - 0,25 p
 - substratul este compus dintr-un număr mare de canale paralele, cu secțiune pătrată, hexagonală, triunghiulară etc. Dimensiunea canalelor poate fi controlată în timpul fabricației, materialul utilizat de obicei este cordieritul: $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0,25 p



- desen: 1 p

- Suportul catalizatorului – strat de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pe care se depun componentele active; - 0,25 p
 - trebuie să aibă o suprafață specifică mare, pentru o bună dispersie a componentelor active; - 0,25 p
 - se depune prin impregnarea substratului cu $\text{Al}(\text{OH})_3$, apoi calcinare; - 0,25 p
 - trebuie să adere foarte bine la substrat - 0,25 p
- Componentele active – sunt metale platinice,
 - Pt, Pd (pentru reacțiile de oxidare) - 0,25 p
 - Rh (catalizează reacțiile de reducere a NO_x) - 0,25 p
- Promotori și stabilizatori (ex: ZrO_2 , MoO_3 , CeO_2 - stochează O_2 , etc)
 - pentru stabilizarea Al_2O_3 în forma γ (la temperaturi ridicate poate trece în forma α , cu suprafață specifică mică) - 0,25 p
 - pentru a împiedica Rh să difuzeze sub stratul de alumină; - 0,25 p
 - CeO_2 : promotor care stochează oxigen în domeniul de ardere sărac și îl cedează în domeniul bogat, ajută în reacțiile de oxidare - 0,25 p
 - $$2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
 - 0,25 p
 - se adaugă odată cu suportul sau separat. - 0,25 p

b. Reacțiile catalitice pe catalizatorul cu trei căi:

- oxidarea hidrocarburilor: $\text{C}_x\text{H}_y + (x + y/4)\text{O}_2 \longrightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$ - 1,00 p
- oxidarea CO: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ - 1,00 p
- reducerea NO_x : $\text{NO}_x + \text{CO} + \text{HC} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ - 1,00 p

Total = 9 p + 1 p din oficiu = 10 p