

CHIMIE ANALITICĂ: Metode de separare; Metode analitice de separare

Pentru un proces de extracție lichid-lichid să se discute echilibrul de distribuție între două faze lichide nemiscibile (organică, notată cu $<o>$, având volumul V_o și apoasă, notată cu $<aq>$, având volumul V_{aq}) pentru o substanță organică, notată cu X:

1. Să se scrie expresia K_d și să se discute mărimile care intervin în constanta de distribuție K_d ; (2 pct)
2. Să se specifice caracterul hidrofil sau hidrofob al substanței X, în funcție de valoarea lui K_d ; (1 pct)
3. Să se stabilească relația randamentului de extracție în faza organică ($\eta_{\text{extractie}}$) în funcție de K_d și volumele celor două faze nemiscibile; (3 pct)
4. Să se dea trei exemple de solvenți nemiscibili cu apa, din clase diferite de compuși organici (formula chimică și denumire). (3 pct)

OFICIU (1 pct)

TOTAL 10 puncte

Barem:

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

Rezolvare:

1) Echilibrul este reprezentat prin:



Constanta de distribuție are expresia:

$$K_d = \frac{[X]_o}{[X]_{aq}} \quad 0,5 \text{ pct}$$

$[X]_o$ – concentrația la echilibru în faza organică; 0,25 pct

$[X]_{aq}$ – concentrația la echilibru în faza apoasă; 0,25 pct

În care:

$$[X]_o = \frac{n_o(X)}{V_o} \quad [X]_{aq} = \frac{n_{aq}(X)}{V_{aq}} \quad 0,25 \text{ pct}$$

$n_o(X)$ – cantitatea în moli din substanță X, la echilibru, în faza organică;

V_o – volumul fazei organice; 0,25 pct

$n_{aq}(X)$ – cantitatea în moli din substanță X, la echilibru, în faza apoasă;

V_{aq} – volumul fazei apoase; 0,25 pct

2) Dacă valoarea $K_d > 1$ Compusul X are caracter hidrofob 0,5 pct

 Dacă valoarea $K_d < 1$ Compusul X are caracter hidrofil 0,5 pct

3) Prin definiție: $\eta_{\text{extractie}} = \frac{n_o(X)}{n_o(X) + n_{aq}(X)}$ 1 pct

$n_o(X) + n_{aq}(X) = n_{aq, \text{initial}}(X)$;

$n_{aq, \text{initial}}(X)$ – nr de moli de substanță X, în faza apoasă la momentul inițial. 0,25 pct

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

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{[X]_o V_o}{[X]_o V_o + [X]_{aq} V_{aq}} \quad 0,5 \text{ pct}$$

Utilizând formula K_d de la pct 1 (adică $[X]_o = [X]_{aq} K_d$), va rezulta expresia: 0,25 pct

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{K_d V_o}{K_d V_o + V_{aq}} \quad 1 \text{ pct}$$

4) De exemplu: C_6H_{14} (hexan); $CHCl_3$ (cloroform); CH_3OCH_3 (dimetileter).

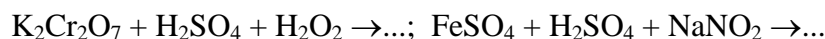
(1 pct pentru fiecare solvent scris corect) 3 pct

Oficiu 1 pct

Total: 10 Puncte

Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice și precizați rolul apei oxigenate și al acidului azotos (NO_2^-/H^+) în fiecare dintre acestea:



0,5 p x 2 = 1 p

2. Redați cele două structuri posibile ale acidului tiosulfuric și scrieți ecuațiile reacțiilor tiosulfatului de sodiu cu clor, respectiv iod.

Structuri: 0,5 p x 2 = 1 p

Reacții: 0,5 p x 2 = 1 p

3. Scrieți formulele și redați structurile acizilor ditionic și ortofosforos.

0,5 p x 2 = 1 p

4. Arătați dacă reacția de mai jos este posibilă în soluție apoasă și în ce sens se desfășoară. Justificați! Utilizați pentru argumentare potențialele de reducere standard date mai jos .

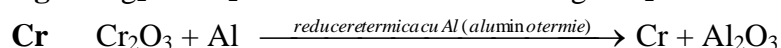
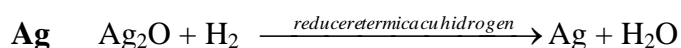


$$\varepsilon^0_{\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Fe}_{\text{s}}} = -0,440\text{V}$$

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

2 p

5. Care dintre metodele de obținere prezentate mai jos sunt potrivite pentru obținerea metalului respectiv? Răspundeți prin Da sau Nu!



0,5 p x 1 = 1 p

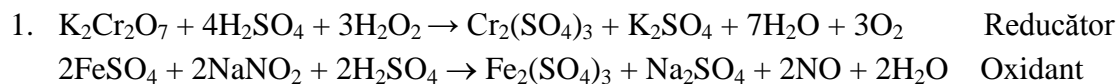
6. a. Desenați structurile posibile pentru combinațiile complexe cu formula $[\text{MA}_2\text{B}_4]$ în geometriile de coordinare octaedrică și prisma trigonală.

- b. Desenați structurile izomerilor combinațiilor complexe octaedrice cu formula $[\text{M}(\text{AA})_2\text{B}_2]$, în care AA este un ligand chelatic iar B este un ligand monodentat.

1 p x 2 = 2 p

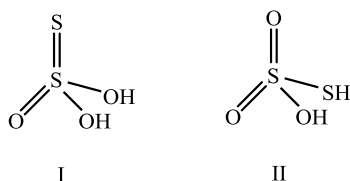
Chimie anorganică

Barem corectare

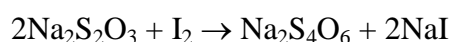


0,5 p x 2 = 1 p

2.

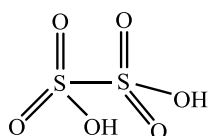


0,5 p x 2 = 1 p

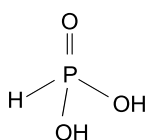


0,5 p x 2 = 1 p

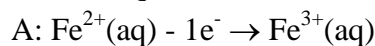
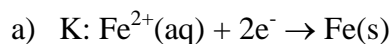
3. Acidul ditionic: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$



Acidul ortofosforic: H_3PO_3

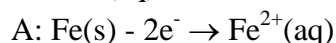
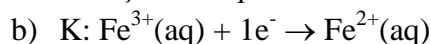


0,5p x 2 = 1 p



$E = \varepsilon^0(\text{ox}) + \varepsilon^0(\text{red}) = -0,440\text{V} - 0,770\text{V} = -1,21\text{ V}, E < 0$

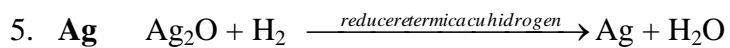
Reacția nu se petrece de la stânga la dreapta.



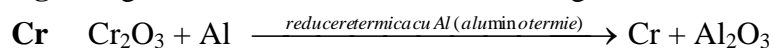
$E = \varepsilon^0(\text{ox}) + \varepsilon^0(\text{red}) = +0,770\text{V} + 0,440\text{V} = +1,21\text{ V}, E > 0$

Reacția are loc în sensul: $3\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s})$

2 p



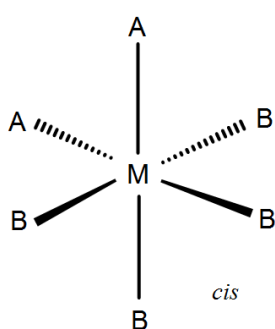
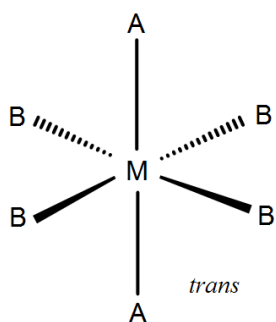
Da



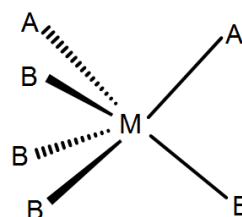
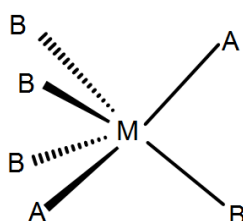
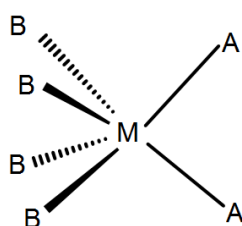
Da

0,5 x 2 = 1 p

6. a)



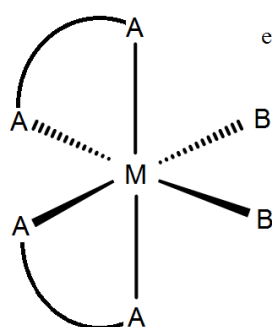
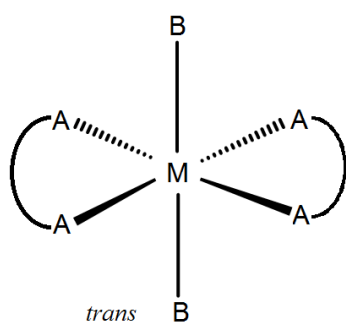
Geometrie octaedrica



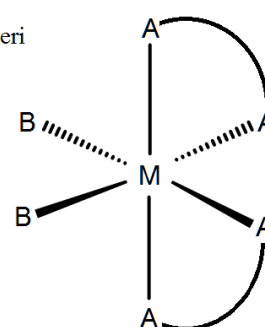
Prisma trigonala

1 p

b)



enantiomeri

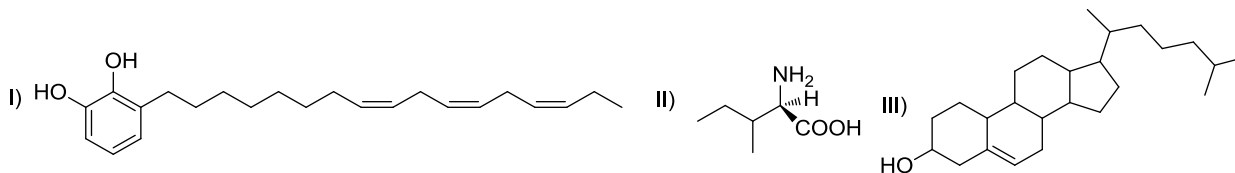


1 p

Examen de licență - Sesiunea iulie 2020

Chimie organică - Varianta 2

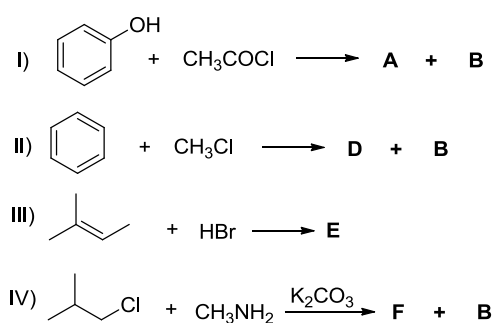
1. (3p) Se dau următoarele structuri:



Se cere:

- Indicați nesaturarea echivalentă pentru formula compusului I).
- Indicați tipul de stereoizomerie pe care îl prezintă molecula I) și numărul total de stereoizomeri.
- Stabiliți și justificați configurația absolută a atomului de carbon chiral din compusul II), conform convenției Cahn-Ingold-Prelog.
- Indicați cu un asterix centrele chirale din molecula compusului III) și scrieți numărul total al acestora.
- Indicați denumirea funcțiunii organice care conține atomi de oxigen din structura compusului I).

2. (3p) Se dau următoarele reacții:



Se cere:

- Scrieți structurile produșilor notați cu litere, denumirea compușilor principali **A**, **D**, **E** și **F** și condițiile reacției II).
- Precizați tipul fiecărei reacții și mecanismul.
- Descrieți mecanismul reacției I).

3. (3p)

3.1) Compusul heterociclic **A** conține 57,10% carbon, 4,79% hidrogen, 38,11% S și are masa moleculară egală cu 84.

- Determinați formula moleculară a compusului heterociclic **A**.
 - Scrieți formula de structură a compusului **A** și indicați hibridizarea atomilor de carbon.
- 3.2) Compusul **B** este un derivat al compusului **A** și conține funcțiunea aldehydă în poziția 2.
- Scrieți formula structurală a compusului **B**.
 - Scrieți reacția compusului **B** cu fenilhidrazina și indicați tipul și mecanismul reacției.

1p oficiu

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

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019
Chimie organică - Varianta 2
BAREM DE EVALUARE ȘI NOTARE

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

1 punct din oficiu

1. **3 puncte** din care:

a) **0,5 puncte** - NE = 7

b) **0,5 puncte** - izomerie geometrică, 8 stereoizomeri

c) **1 punct** din care:

✓ **0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației - convenția CIP - ordinea de prioritate:

-NH₂ > -COOH > -sBu > -H

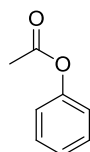
✓ **0,5 puncte** - configurație **R**

d) **0,8 puncte** - 8 centre chirale

e) **0,2 puncte** - fenol

2. **3 puncte** din care:

a) **1 punct** din care: 0,2 x 4 pentru structura și denumirea corectă A, D, E, F; 0,1 - B; 0,1 condiții reacția II) - AlCl₃



A

acetat de fenil



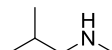
D

toluen



E

2-bromo-2-metilbutan



F

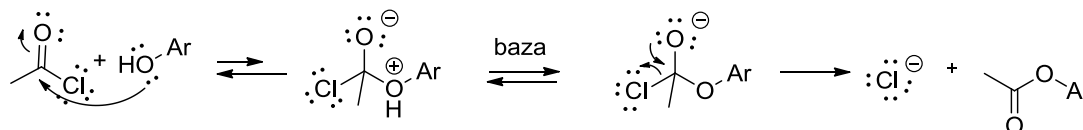
N,2-dimetilpropan-1-amina
isobutilmetilamina

HCl

B

b) **1 punct** - I) S_NAc; II) SE; III) AE; IV) S_N2

c) **1 punct**:

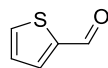


3 a) **1 punct** - determinarea formulei moleculare a compusului **A**

C: 57,10/12 = 4,75	4	(C ₄ H ₄ S) _n n = 84/84 = 1 C₄H₄S
H: 4,79/1 = 4,79	4	
S: 38,11/32 = 1,19	1	



A



B

b) **0,5 puncte** - structura corectă **A**, sp²

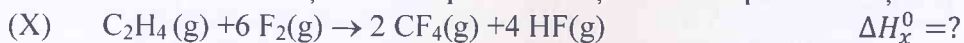
c) **0,5 puncte** - structura corectă **B**

d) **1 punct** reacția corectă și mecanism AN

LICENTA IULIE 2020 CHIMIE

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ - SUBIECTUL I

A. Să se calculeze variația de entalpie în condiții standard pentru reacția:



cunoscând variațiile de entalpie standard pentru următoarele procese:



B. Referitor la procesele (1) – (3) alegeți răspunsul/răspunsurile corecte:

I. Sunt reacții exoterme: a) 1, b) 2, c) 3

II. Sunt reacții endoterme: a) 1, b) 2, c) 3

III. Procesul X este: a) exoterm, b) endoterm.

SUBIECTUL II

A. Scrieți criteriul de evoluție și echilibru în raport cu potențialul termodinamic Gibbs (relație, parametri).

B. Pentru reacția de piroliză a metanului: $2 \cdot \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3 \cdot \text{H}_2(\text{g})$

se cunosc următoarele date termochimice:

- Pentru $\text{CH}_4(\text{g})$: $\Delta_f H_{298}^0 = -17,889 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $S_{298}^0 = 44,50 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
- Pentru $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$: $\Delta_f H_{298}^0 = 54,194 \text{ kcal/mol}$, $S_{298}^0 = 47,997 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
- Pentru $\text{H}_2(\text{g})$: $\Delta_f H_{298}^0 = 0 \text{ kcal/mol}$, $S_{298}^0 = 31,21 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Să se calculeze:

I. variația entalpiei procesului în condiții standard

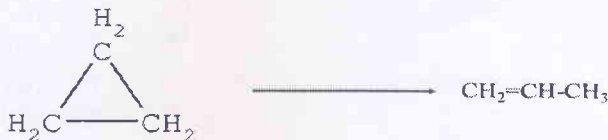
II. variația entropiei procesului în condiții standard

III. variația energiei libere Gibbs în condiții standard

IV. Procesul este: a) la echilibru, b) spontan, c) nes spontan

CINETICA

Reacția de izomerizare a ciclopropanului la propenă este caracterizată de o constantă de viteză de $2,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



- Care va fi concentrația ciclopropanului după 10 minute, dacă concentrația inițială este de 0.1 M;
- Calculați timpul în care se consumă 50% din reactant;
- Poate fi considerată această reacție ca elementară? Explicați răspunsul.

BAREM LICENTA IULIE 2020

CHIMIE

BAREM TERMODINAMICA CHIMICA

Subiectul I: A – 0,5 p, B – 1,5 p; Subiectul II: A – 0,5 p; B – 2 p, Oficiu: 0,5 p

BAREM TERMODINAMICĂ CHIMICĂ - Licență Iulie 2020

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

A. Se aplică legea lui Hess:

$$\Delta H_x^0 = 2 \cdot \Delta H_1^0 + 2 \cdot \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 = -2 \cdot 537 - 2 \cdot 933 - 52,3 = -2992,3 \text{ kJ/mol} \quad 0,5 \text{ p}$$

B. I: a, b; II: c; III: a

0,5 p, 0,5 p, 0,5 p

SUBIECTUL II

A. $(dG)_{T,P} \leq 0$

0,5 p

B.

I. $\Delta H_r^0 = \Delta H_{C_2H_2}^0 + 3 \cdot \Delta H_{H_2}^0 - 2 \Delta H_{CH_4}^0 = 54,192 - 2(-17,889) = 88,97 \text{ kcal/mol} \quad 0,5 \text{ p}$

II. $\Delta S_r^0 = S_{C_2H_2}^0 + 3 \cdot S_{H_2}^0 - 2 S_{CH_4}^0 = 47,997 + 3 \cdot 31,21 - 2 \cdot 44,5 = 52,627 \text{ cal/mol} \quad 0,5 \text{ p}$

III. $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 88,97 - 298,15 \cdot 52,627 \cdot 10^{-3} = 74,279 \text{ kcal/mol} \quad 0,5 \text{ p}$

IV. c 0,5 p

CINETICĂ CHIMICĂ

oficiu

0.5p

a) ecuația cinetică integrală: $c_A = c_A^0 e^{-kt}$

0.5p

$c_A = 0,084 \text{ M}$

1p

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

0.5p

$t_{1/2} = 2389,6 \text{ s}$

0.5p

c) respecta regula simplitatii maxime (o molecula de reactant)

0.5p

respecta regula schimbarilor minime de structura (4 legaturi simultam)

0.5p

respecta regula van't Hoff

(ordinul de reactie este egal cu valoarea absoluta a coeficientului stoichiometric)

0.5p

poate fi reactie elementara

0.5p

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

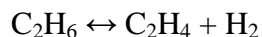
Facultatea de Chimie

Departamentul de Chimie Organica, Biochimie & Cataliza

Examen de licență – Sesiunea Iulie 2020

Subiect **Tehnologie Chimică**

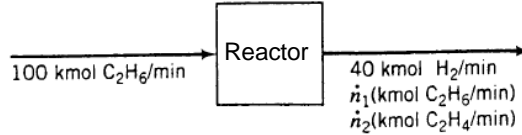
Se realizează dehidrogenarea etanului la 850 °C într-un reactor continuu în regim staționar conform reacției:



- a) Știind că reactorul este alimentat cu etan la un debit molar de 100 kmol/min, iar debitul H₂ în efluent este de 40 kmol/min, să se întocmească bilanțul de materiale pe bază de specii atomice și să se calculeze conversia etanului.
- b) Admițând că valoarea conversiei calculată la punctul a) corespunde conversiei la echilibru (X_e), să se arate cum se modifică aceasta dacă reactorul este alimentat cu un amestec etan – vapori de apă având un conținut de 40 % mol vapori de apă.

Rezolvare si barem

a) Pentru baza de calcul 100 kmol/min reactant alimentat in reactor, schema bloc a procesului este:



Ecuatia generală de bilanț pe specii atomice se scrie: 1 p

Intrat = Iesit

Bilanțul C: intrat = iesit 0,5p

$$100 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_6}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6} = n_1 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_6}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6} + n_2 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_4}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_4}$$

$$200 = 2 n_1 + 2 n_2 \quad (1)$$

Bilanțul H: intrat = iesit 0,5p

$$100 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_6}{\text{min}} \cdot \frac{6 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6} = 40 \frac{\text{kmol H}_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol H}_2} +$$

$$+ n_1 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_6}{\text{min}} \cdot \frac{6 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_6} + n_2 \frac{\text{kmol C}_2\text{H}_4}{\text{min}} \cdot \frac{4 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol C}_2\text{H}_4}$$

$$600 = 80 + 6 n_1 + 4 n_2 \quad (2)$$

Rezolvarea sistemului format din ecuatiile (1) si (2) conduce la: 0,5p

$$n_1 = 60 \text{ kmol C}_2\text{H}_6/\text{min}$$

$$n_2 = 40 \text{ kmol C}_2\text{H}_4/\text{min}$$

Ca urmare, bilanțul de materiale pe specii atomice pentru procesul considerat va fi: 1 p

	Materiale intrate		Materiale iesite	
	kmol/min	kg/min	kmol/min	kg/min
H	600	600	600	600
C	200	2400	200	2400
TOTAL	800	3000	800	3000

Conversia etanului pe baza de C se calculează cu relația: 1 p

$$\text{Conv.(\%)} = \frac{\text{C intrat ca etan} - \text{C iesit ca etan}}{\text{C intrat ca etan}} \cdot 100 = \frac{200 - 120}{200} \cdot 100 = 40\%$$

<p>sau, pe baza de H:</p> $\text{Conv.(\%)} = \frac{\text{H intrat ca etan} - \text{H iesit ca etan}}{\text{H intrat ca etan}} \cdot 100 = \frac{600 - 360}{600} \cdot 100 = 40\%$	
<p>b) Întrucât valoarea conversiei corespunde conversiei la echilibru (X_e), se poate calcula constanta de echilibru K_x care, pentru echilibrul considerat, se scrie:</p> $K_x = \frac{X_e^2}{1 - X_e^2}$ <p>înlocuind $X_e = 0,4$ se obține $K_x = 0,19$.</p>	1 p
<p>Cunoscând constanta de echilibru K_x, se calculează conversia la echilibru în prezența vaporilor de apă.</p> <p><u>Baza de calcul:</u> 1 kmol de amestec etan – abur alimentat în reactor.</p> $\text{C}_2\text{H}_6 \xleftarrow{\text{abur}(0,4 \text{ kmol})} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ <p>Initial (kmol): 0,6</p> <p>Consumat (kmol): z</p> <p>La echilibru (kmol): (0,6 – z) z z</p> <p>Numărul total de kmoli la echilibru: (0,6 – z) + z + z + 0,4 kmol H₂O(vap) = (1 + z) kmol</p> <p>Înlocuind în expresia constantei de echilibru K_x:</p> $K_x = \frac{x_{etena} \cdot x_{hidrogen}}{x_{etan}} = \frac{\frac{z}{1+z} \cdot \frac{z}{1+z}}{\frac{0,6-z}{1+z}}$ <p>și rezolvând pentru $K_x = 0,19$, se obține $z = 0,33$.</p>	2 p
<p>Deci, conversia la echilibru în prezența vaporilor de apă va fi:</p> $X_e(\%) = \frac{z}{0,6} \times 100 = \frac{0,33}{0,6} \times 100 = 55\%$ <p>Conversia etanului la echilibru crește, deci, de la 40 la 55 % când procesul de dehidrogenare are loc în prezența a 40 % mol vapori de apă (gaz inert).</p>	1 p
<p>Din oficiu:</p>	1 p
<p>Total:</p>	10 p