

SUBIECT LICENTA Februarie 2016 Chimia Mediului

Chimie Fizica

Termodinamica

1.a. Definiția căldurii de combustie. Calculul căldurii de reacție din călduri de combustie

1.b. Să se calculeze variația de entalpie care însoțește reacția:



dacă se cunosc următoarele călduri de formare:

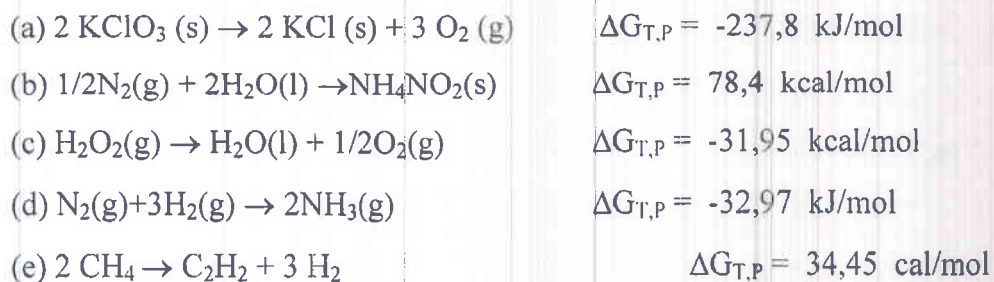
$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{CaO,s}) = -151,90 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O,l}) = -68,32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^0 [\text{Ca(OH)}_2\text{s}] = -236 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.a. Criteriul de evoluție și echilibru în raport cu potențialul chimic $\mu = \mu(T, P)$.

2.b. Care dintre reacțiile de mai jos sunt spontane:



Cinetica:

3. Timpul de înjumătățire al unui izotop este 4.55 minute. Dacă descompunerea urmează o cinetică de ordinul 1, ce procent de radioizotop va rămâne după 30 minute?

BAREM CORECTURA CHIMIA MEDIULUI CHIMIE FIZICA

Termodinamică Chimică

0,5p din oficiu

0,5p din oficiu

1.a. Căldura de combustie este efectul termic care însoțește arderea completă a unui mol de compus, la presiunea de o atmosferă și la o temperatură dată. În termochimie această temperatură este $T = 298,16K (25^{\circ}C)$ și în aceste condiții se definește **căldura de ardere (combustie) standard.** (0,5p)

Expresia căldurii de reacție din călduri de combustie este:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \underbrace{\sum_i v_i (\Delta_c H_{298}^0)_i}_{\text{reactanti}} - \underbrace{\sum_i v'_i (\Delta_c H_{298}^0)_i}_{\text{produsi de reacție}} \quad (0,5p)$$

1.b.
$$\Delta_r H_{298}^0 = \underbrace{\sum_i v'_i (\Delta_f H_{298}^0)_i}_{\text{produsi reacție}} - \underbrace{\sum_i v_i (\Delta_f H_{298}^0)_i}_{\text{reactanti}}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = -236 - (-68,32) - (-151,90) = -15,78 \text{ kcal} \quad (1p)$$

2.a. $(d\mu)_{T,P} \leq 0 \quad (1p)$

2.b. Reacțiile spontane sunt: a, c și d. (1,5p)

Cinetica:

Oficiu: 0.5p

Scrierea ecuației cinetice: $C=C_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$ 1.5 p

Calculul constantei de viteză: $k = \ln 2 / t_{1/2} = 0.152 \text{ min}^{-1}$ 1p

Calculul raportului $C/C_0 = \exp(-k \cdot t) = 0.0104$ 1 p

Calculul procentului: 1.04% 1p

Subiect „Procese tehnologice si protectia mediului”

Sesiunea Februarie 2016

1. Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, **precizați:**
 - a. Care sunt parametrii care determină modificarea compoziției gazelor de combustie la automobile și explicați ce efect are fiecare dintre aceștia asupra compoziției gazelor de combustie;
 - b. Care sunt componentele active ale catalizatorului și ce rol are fiecare în procesul catalitic.

Director de departament,

Prof. dr. Vasile Pârvulescu



Rezolvarea subiectului de **Procese Tehnologice si Protectia Mediului**
Sesiunea **Februarie 2016**

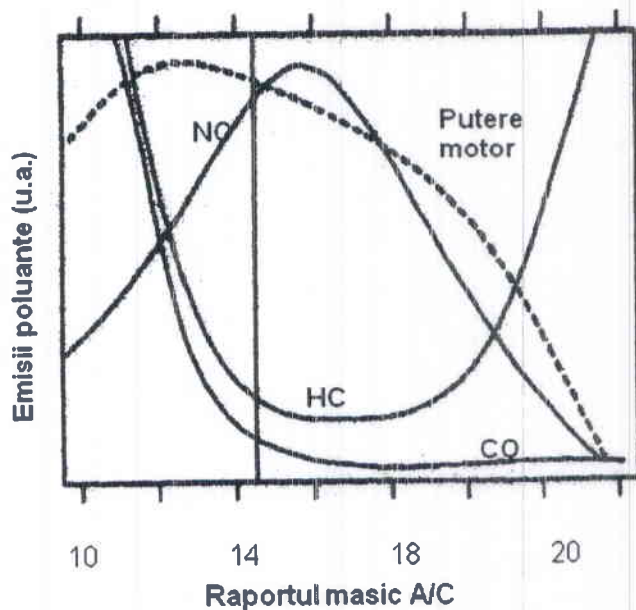
Subiectul 1. Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, precizați:

- a. Care sunt parametrii care determină modificarea compoziției gazelor de combustie la automobile și ce efect are fiecare dintre aceștia asupra compoziției gazelor de combustie;
- b. Care sunt componentele active ale catalizatorului și ce rol are fiecare în procesul catalitic.

Rezolvare

a.1. Raportul aer/combustibil (A/C):

- reflectă compoziția amestecului de aer și combustibil și se exprimă masic, volumic sau molar; - 0.5 p
- când aerul este în exces față de raportul stoechiometric, amestecul se numește "sărac", iar produșii de reacție conțin oxigen în exces, nereacționat; - 0.5 p
- când combustibilul este în exces față de raportul stoechiometric, amestecul se numește "bogat" și produsele de combustie conțin produse de ardere incompletă datorată insuficienței oxigenului; - 0.5 p



- desen – 0.5 p

- la conținut scăzut de aer (amestec bogat), oxigenul este insuficient pentru oxidare totală, apar emisii mari de HC și CO; - 1 p

- când conținutul de aer crește se intensifică arderea, crește temperatura în motor, crește puterea motorului, cresc emisiile de NOx, dar scad cele de HC și CO; - 1 p

- la debite prea mari de aer temperatura din motor scade, scad emisiile de NOx, iar flacăra se poate stinge, cresc emisiile de HC. - 1 p

a.2. Efectul combustibilului:

- cifra octanică a combustibilului trebuie să fie ridicată fără utilizarea de aditivi cu plumb (TEP) sau aromate: - 0.5 p

- aditivii cu plumb otrăvesc ireversibil catalizatorul; - 0.5 p

- aromatele au cifre octanice mai mari de 100, dar ard greu în motor și formează aromate policiclice (solide sau în fază de vapori) – posibil cancerigene; - 0.5 p

- pot fi folosiți aditivi de tipul compușilor oxigenați (metil – t-butil-eter, MTBE sau etil – t-butil-eter, ETBE), dar există riscul unor emisii crescute de aldehide (formică, respectiv acetică) la pornirea motorului (start la rece). - 0.5 p

b. Rolul fiecărei componente

- Pt, Pd, Rh: sunt componentele active – metale platinice, - 1 p

- Pt, Pd (pentru reacțiile de oxidare) - 0,50 p

- Rh (catalizează reacțiile de reducere a NOx) - 0,50 p

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

Director de departament,

Prof. dr. Vasile Pârvulescu



Rezolvare

a) Soluția A conține o bază slabă (NH₃) împreună cu sarea bazei slabe cu un acid tare (NH₄Cl); o astfel de soluție reprezintă o *soluție tampon*.

b) Volum final soluție A: V_f = 40 + 10 = 50 mL

$$C_{fNH_3} = (40 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mmoli/mL}) / 50 \text{ mL} = 4 \text{ mmoli} / 50 \text{ mL} = 0,08 \text{ M}$$

$$C_{fNH_4Cl} = (10 \text{ mL} \times 0,4 \text{ mmoli/mL}) / 50 \text{ mL} = 4 \text{ mmoli} / 50 \text{ mL} = 0,08 \text{ M}$$

c) Pentru soluția tampon care conține o bază slabă și sarea acesteia cu un acid tare, valoarea pH-ului poate fi calculată astfel:

$$\text{Varianta 1: } [HO^-] = K_b \times \frac{C_{baza}}{C_{sare}} = 10^{-4,8} \times 0,08 / 0,08 = 10^{-4,8} \text{ M}$$

$$pOH = -\log 10^{-4,8} = 4,8; \quad pH = 14 - pOH = 14 - 4,8 = 9,2$$

Varianta 2: Se aplică relația Henderson pentru un singur cuplu acid-bază conjugată:

$$pH = pK_a + \log [Baza] / [Acid]$$

unde: Baza este NH₃, Acidul (conjugat) este NH₄⁺ iar pK_a corespunde cuplului NH₄⁺/NH₃

$$pH = 14 - pK_b + \log 0,08 / 0,08 = 9,2 + \log 1 = 9,2 + 0 = 9,2$$

Barem:

a). Precizarea că soluția finală reprezintă o soluție tampon2p

b). Calculul concentrațiilor finale ale NH₃ și respectiv NH₄Cl.....3p

c). Prezentarea și aplicarea unei variante corecte de calcul a pH-ului
pentru soluția tampon obținută.....4p

d). Punct oficiu.....1p

TOTAL:10p

Notă: Orice altă variantă corectă de rezolvare va fi punctată corespunzător.

Subiect Chimie Analitica

Pentru realizarea unei lucrări experimentale este necesară prepararea unei soluții A care se obține prin amestecarea unui volum de 40 mL soluție NH₃ 0,1M cu 10 mL soluție NH₄Cl 0,4M.

Se cere:

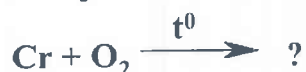
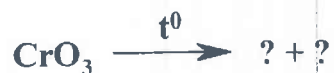
- a) Sa se precizeze în ce tip de soluții se încadrează soluția A;
- b) Sa se calculeze concentrația molară finală a fiecărei substanțe dizolvate în soluția A;
- c) Sa se calculeze pH-ul soluției A știind că pentru NH₃ pK_b = 4,8

7

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

1p.din oficiu

4p. 1. Cunoscand starile de oxidare ale cromului in compusi si stabilitatile lor relative stabiliți produsii urmatoarelor reactii chimice:



5p. 2. Cunoscand metodele de obtinere a metalelor, alegeti dintre variantele propuse metoda aplicabila pentru metalul respectiv si scrieti produsii reactiilor chimice.



Conferentiar univ. dr.,

Violeta Tudor



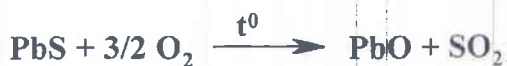
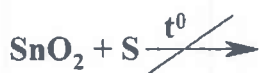
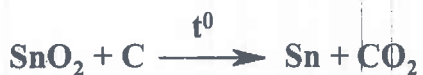
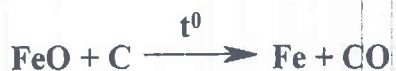
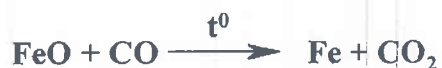
Barem corectare
Proba Chimia metalelor
Iunie 2015

1p. din oficiu

4p. Subiectul 1.

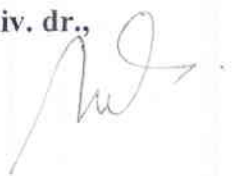


5p. Subiectul 2.



Conferentiar univ. dr.,

Violeta Tudor



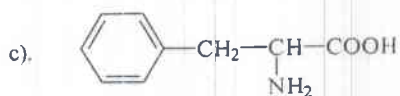
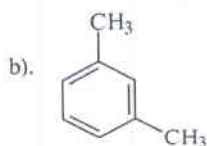
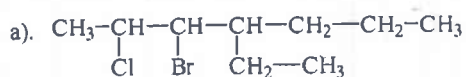
SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea februarie 2016

Varianta 2

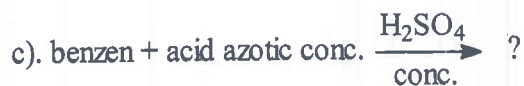
1. Denumiti urmatorii compusi:

3p.



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

3p.



3. Furanul. Ce se înțelege prin caracter aromatic. Comparați variația caracterului aromatic al furanului față de pirol și tiofen.

3p.

1p. din oficiu

Directo Departament


SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea februarie 2016

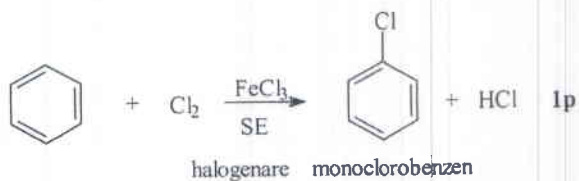
Barem Varianta 2

1. a). 2-cloro-3-bromo-4- etilheptan **1p.**

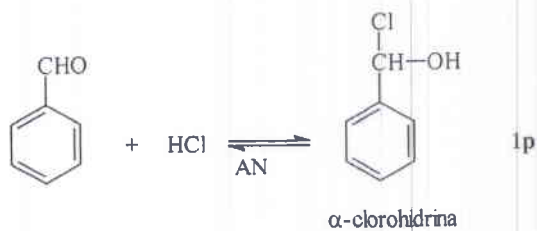
b). *m*-xilen **1p.**

c). fenilalanina **1p.**

2. a).



b).



c).



3. furan < pirol < tiofen

- molecula plana
- regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π)
- energia de conjugare este relativ mare
- conjugare continua

3p.

subiectul 1=3p; subiectul 2=3p; subiectul 3=3p. total 9p.

1p oficiu