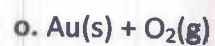
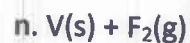
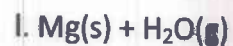
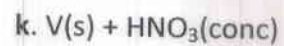
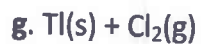
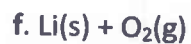
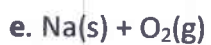
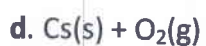
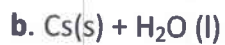
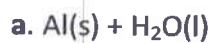


Licența iunie 2016

CHIMIA METALELOR

Varianta I

Precizați care dintre următoarele reacții au loc; justificați și echilibrați ecuațiile reacțiilor care au loc:



REZOLVARE, BAREM

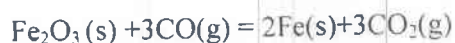
15 p. câte 1 p pentru fiecare subiect a – o rezolvat corect și complet

- a. $\text{Al(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ nu are loc, Al reacționează doar cu vapori de apă
- b. $\text{Cs(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cs}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, Cs: reducător puternic
- c. $\text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ nu are loc, Cu, potențial electrochimic pozitiv, reacționează doar cu acizi oxidanți
- d. $\text{Cs(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CsO}_2(\text{s})$ (hiperoxid, $\text{Cs}^+(\text{O}_2)^-$)
- e. $2\text{Na(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ (peroxid, $2\text{Na}^+(\text{O}_2)^{2-}$)
- f. $2\text{Li(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O(s)}$ (oxid normal, $2\text{Li}^+\text{O}^{2-}$)
- g. $\text{Tl(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TlCl(s)}$, starea de oxidare cea mai stabilă a Tl: +1
- h. $3\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + 5\text{Al(s)}$, la T ridicată $\rightarrow 6\text{V(s)} + 5\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, aluminotermie, Al mai reducător decât V
- i. $\text{Os(s)} + \{\text{HCl (conc)} + \text{HNO}_3(\text{conc})\}$ nu are loc, Os (ca și Ru) nu reacționează cu nici un acid sau amestec de acizi
- j. $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$ nu are loc, Ag reducător mult mai slab decât Ba
- k. $\text{V(s)} + \text{HNO}_3(\text{conc}) \rightarrow \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2 + \text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$, starea de oxidare cea mai stabilă a vanadiului: +IV, oxocation vanadil
- l. $\text{Mg(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{MgO(s)} + \text{H}_2(\text{g})$
- m. $\text{NiCl}_2(\text{aq}) + \text{Mg(s)} \rightarrow \text{Ni(s)} + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, Mg mai reducător decât Ni
- n. $\text{V(s)} + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{VF}_5$, starea de oxidare cea mai stabilă a vanadiului: +IV, fluorul stabilizează stările de oxidare înalte, respectiv starea de oxidare maximă, +V a vanadiului
- o. $\text{Au(s)} + \text{O}_2(\text{g})$ nu are loc, aurul este singurul metal care nu reacționează cu oxigenul

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ IUNIE 2016

SUBIECTUL I (1.5p)

1. Să se calculeze efectul termic standard pentru reacția:



dacă se cunosc următoarele călduri standard de formare:

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -821,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}, \text{g}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ și}$$

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

SUBIECTUL II (3p)

1. Expresii ale potențialului chimic și criteriilor de evoluție și echilibru în raport cu acesta.

2. Pentru reacția de cracare a n – hexanului:



se dă: $\Delta G_{298}^0 = 18940 - 33,8T \text{ cal/mol}$. Să se discute din punct de vedere termodinamic

în ce condiții de temperatură la presiunea de 1 atm poate avea loc reacția?

0.5p oficiu

LICENTA IUNIE 2016 CINETICA CHIMICA

Reacția următoare este de ordinul 1 în raport cu NO_2Cl și are constanta de viteză egală cu $0,023 \text{ sec}^{-1}$.



Calculați:

a) Timpul de injumatărire; 1.5p

b) Ce procent din reactant se va consuma într-un minut; 2p

c) Poate fi reacția elementară sau nu? 1p

0.5p oficiu

BAREM TERMODINAMICĂ CHIMICĂ IUNIE 2016

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

$$1. \Delta H_r^0 = 2(\Delta H_f^0)_{\text{Fe,s}} + 3(\Delta H_f^0)_{\text{CO}_2,\text{g}} - (\Delta H_f^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s}} - 3(\Delta H_f^0)_{\text{CO,g}} \quad 1 \text{ p}$$

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot (0) + 3 \cdot (-393,51) - (-821,32) - 3 \cdot (-110,5) = -27,71 \text{ kJ} \quad 0,5 \text{ p}$$

SUBIECTUL II

$$1. \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \mu_i \quad 0,5 \text{ p}$$

$$\Delta\mu_{T,P} \leq 0 \quad \Delta\mu_{T,V} \leq 0 \quad \Delta\mu_{S,P} \leq 0 \quad \Delta\mu_{S,V} \leq 0 \quad 0,5 \text{ p}$$

$$2. \text{ Pentru ca reacția să fie spontană } \Delta G_{T,P} \leq 0 \quad 0,5 \text{ p}$$

$$18940 - 33,8 T \leq 0 \quad 0,5 \text{ p}$$

$$T \geq 560,35 \text{ K} \quad 0,5 \text{ p}$$

Reacția este posibilă dacă temperatura este mai mare de 560,35 K 0,5 p

LICENTA IUNIE 2016
CINETICA CHIMICA BAREM

Din oficiu: 0.5p

- a) $t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.693/0.023 \text{ s}^{-1} = 30.13 \text{ s}$ (1p)
- b) $C = C_0 \exp(-kt)$; $C/C_0 = \exp(-kt) = \exp(-0.023 \cdot 60) = 0.2515$ ramas in reactie;
0.7484 consumat; 74.84% consumat (2p)
- c) Nu; ecuatia stoichiometrica nu coincide cu cea cinetica (molecularitatea este 2) (1.5p)

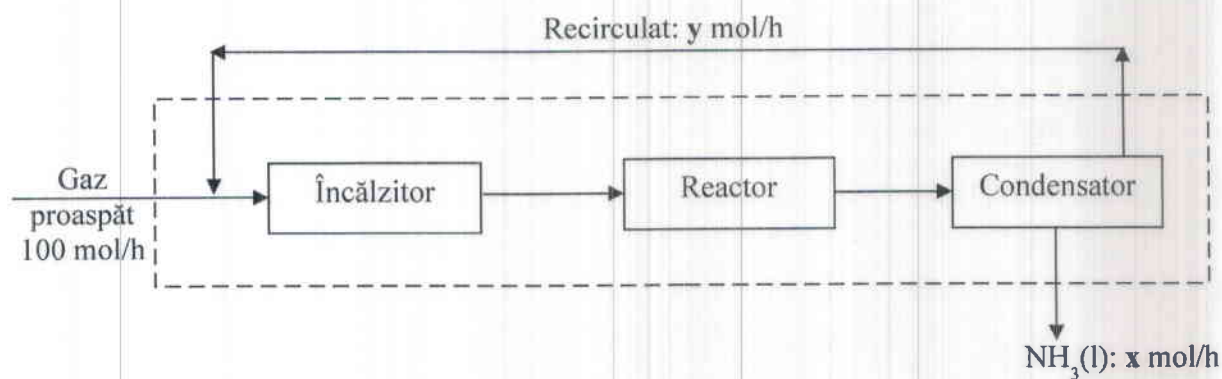
UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

Examen de licenta – sesiunea iunie 2016

Disciplina: CHIMIE TEHNOLOGICA

Un amestec de hidrogen și azot în raport molar de 3:1 este încălzit la temperatura de reacție și alimentat în coloana de sinteză unde conversia la o singura trecere (*per pass*) în amoniac este de 20 %. Amestecul de gaze care părăsește reactorul este răcit într-un condensator, amoniacul fiind separat ca amoniac lichid, iar amestecul H_2-N_2 nereacționat este recirculat. Știind că instalația este alimentată cu 100 mol/h gaz proaspăt, să se calculeze i) bilanțul global de materiale; ii) capacitatea de producție a instalației (mol NH_3/h); iii) debitul gazelor recirculate; iv) conversia globală. Schema bloc a procesului este reprezentată în figura de mai jos:



Rezolvare și barem:

Bilanțul global se scrie:

Intrat = Ieșit

Întrucât raportul molar $H_2:N_2$ în gazul proaspăt este 3:1, atunci instalația este alimentată cu 75 mol/h H_2 și 25 mol/h N_2 . Ca urmare:

Intrat: 100 mol/h gaz proaspăt = $(75 \cdot 2)$ g H_2/h + $(25 \cdot 28)$ g N_2/h = $(150$ g H_2 + 700 g $N_2)/h$
= 850 g/h gaz proaspăt

Ieșit: x mol NH_3/h = $(x \cdot 17)$ g NH_3/h

2 p

Înlocuind în ecuația de bilanț, se obține:

$$850 = 17x$$

Deci, capacitatea de producție a instalației este $x = 50$ mol NH_3/h .

Acest rezultat se verifică ușor pe baza stoechiometriei reacției $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Astfel, din 100 mol gaz proaspăt se obțin 50 mol NH_3 .

2 p

Știind că în reactor intră $(100+y)$ mol/h gaz proaspăt, iar conversia *per pass* este 20 %, atunci, din stoechiometria reacției:

4 mol gaz proaspăt ----- 2 mol NH_3

$0,2(100+y)$ mol gaz proaspăt ----- 50 mol NH_3

$$\text{Adică: } 0,2(100+y) = 50 \cdot 4/2$$

De unde: $y = 400$ mol/h recirculat

3 p

Conversia globală se calculează cu relația (în care „intrat” și „ieșit” se referă la procesul global, delimitat pe schema bloc cu linie punctată):

$$\text{Conversia globală (\%)} = \frac{\text{reactant proaspăt intrat} - \text{reactant ieșit}}{\text{reactant proaspăt intrat}} \times 100$$

$$\text{Deci, Conversia globală} = \frac{100 - 0}{100} \times 100 = 100\%$$

2 p

Din oficiu: 1 p

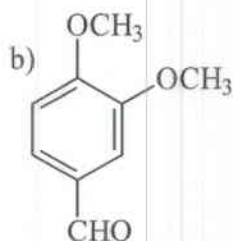
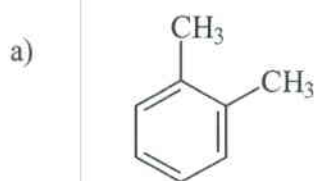
Total: 10 p

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea iunie 2016

Varianta 2

1. Denumiți compușii a și b; pentru compușii a, c și d precizați tipul de izomerie și reprezentați izomerii. 3p.



2. Completați ecuațiile reacțiilor chimice și precizați ce tip de reacții au loc: 3p.



3. Scrieți structurile celor trei compuși heterociclici (pirol, furan, tiofen). Cum variază caracterul aromatic în seria celor trei compuși. Precizați condițiile apariției caracterului aromatic. 3p.

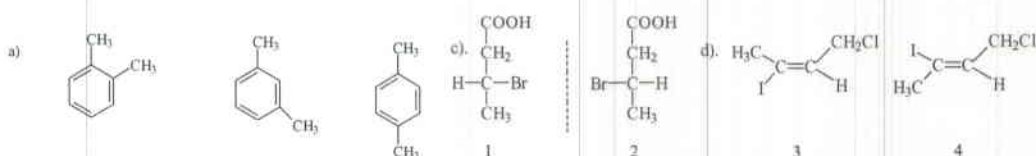
1p. oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea februarie 2016

Barem Varianta 2

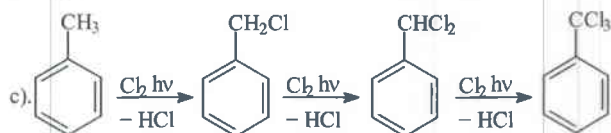
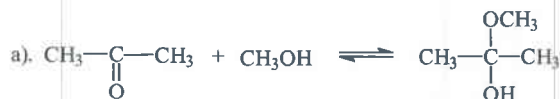
1. a). xilen (dimetilbenzen); b). 3,4-dimetoxibenzaldehida **2x0,5 = 1p.**



a). *o,m,p*-xilen, izomerie de poziție **0,5p**

c). 1 și 2 enantiomeri; izomerie optică **1p.**; d). 3 *E* și 4 *Z* diastereoizomeri; izomerie geometrică. **0,5p.**; **Total subiect 3p.**

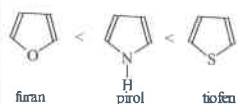
2.



pentru scrierea produșilor de reacție **5x0,5 = 2,5p.**

pentru precizarea tipului de reacție: a). și b). adiție nucleofilă **0,2p.**, c). substituție radicalică la catenă **0,3p.**; **Total subiect 3p.**

3.



- moleculă plană
- regula lui Hückel ($4n + 2$ electroni π)
- energie de conjugare relativ mare
- conjugare continuă

Total subiect 3p.;

1p. oficiu

Subiect Chimie Analitică

Soluția X conține compusul pur X în concentrație $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L și prezintă absorbantă maximă la $\lambda_1 = 550$ nm. Soluția Y conține compusul pur Y în concentrație 10^{-4} mol/L și are absorbanta maximă la $\lambda_2 = 710$ nm. Absorbantele celor două soluții, X și respectiv Y, la cele două lungimi de undă sunt:

λ (nm)	A_X	A_Y
550	0,765	0,072
710	0,108	0,586

Toate măsurările au fost efectuate în celule de sticlă având grosimea stratului absorbant $b=10$ mm. Să se calculeze:

- coeficienții molari de absorbție ai celor 2 compuși la cele două lungimi de undă.
- Absorbantele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție ce conține în amestec $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L compus X și 10^{-4} M compus Y.
- Absorbantele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție obținută prin amestecarea a 4 mL soluție X cu 6 mL soluție Y.
- Cunoscând masele molare ale compușilor X ($M_X=120$ g/mol) și Y ($M_Y=200$ g/mol) să se calculeze concentrațiile soluțiilor X și Y exprimate în ppm.
- Dacă soluțiile X și Y se diluează de 3 ori care vor fi absorbantele, la cele două lungimi de undă (510 și respectiv 710 nm), ale celor două soluții rezultate?
- Dacă spectrometrul ar fi fost etalonat în unități de transmitanță procentuală (T%) care ar fi fost relația utilizată pentru a transforma citirea de T% în absorbantă (A) ?

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

Rezolvare

- a) $\epsilon_{550,X}=0,765/1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 3825 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p+0,125=0,625 p
 $\epsilon_{710,X}=0,108/1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 540 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p+0,125=0,625 p
 $\epsilon_{550,Y}=0,072/1 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 720 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p+0,125=0,625 p
 $\epsilon_{710,Y}=0,586/1 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 5860 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ 0,5 p+0,125=0,625 p
- b) $A_{550,am}=\epsilon_{550,X}\cdot b\cdot C_X+\epsilon_{550,Y}\cdot b\cdot C_Y = 3825\cdot 1\cdot 2 \cdot 10^{-4} + 720\cdot 1\cdot 10^{-4} = 0,837$
 Sau $A_{710,am}=A_{710,X} + A_{710,Y}=0,837$ 0,5 p+0,5p=1 p
 $A_{710,am}=\epsilon_{710,X}\cdot b\cdot C_X+\epsilon_{710,Y}\cdot b\cdot C_Y = 540\cdot 1\cdot 2 \cdot 10^{-4} + 5860\cdot 1 \cdot 10^{-4} = 0,694$
 Sau $A_{710,am}=A_{710,X} + A_{710,Y}=0,694$ 0,5 p+0,5p=1 p
- c) $A'_{550,am}=\epsilon_{1,X} \cdot b\cdot C'_X+\epsilon_{550,Y} \cdot b\cdot C'_Y = 3825\cdot 1\cdot (4/10)\cdot 2 \cdot 10^{-4} + 720\cdot 1\cdot (6/10)\cdot 10^{-4} = 0,3492$
 Sau $A_{550,am}=(4/10) \cdot A_{550,X} +(6/10) \cdot A_{550,Y}=0,306+0,0432=0,3492$ 0,5 p+0,5p=1 p
 $A'_{710,am}=\epsilon_{710,X} \cdot b\cdot C'_X+\epsilon_{710,Y} \cdot b\cdot C'_Y = 540\cdot 1\cdot (4/10)\cdot 2 \cdot 10^{-4} + 5860\cdot 1\cdot (6/10)\cdot 10^{-4} = 0,3948$
 Sau $A_{710,am}=(4/10) \cdot A_{710,X} +(6/10) \cdot A_{710,Y}=0,0432+0,3516=0,3948$ 0,5 p+0,5p=1 p
- d) $C_X=120\cdot 2\cdot 10^{-4} =0,02400\text{g/L}=24 \text{ mg/L}=24 \text{ ppm}$ 0,5 p
 $C_Y=200\cdot 1\cdot 10^{-4} =0,02000\text{g/L}=20 \text{ mg/L}=20 \text{ ppm}$ 0,5 p
- e) $A''_{550,X} = A_{550,X}/3=0,765/3=0,255\text{-adimensional}$; 0,25 p
 $A''_{550,Y} = A_{550,Y}/3=0,072/3=0,024\text{-adimensional}$; 0,25 p
 $A''_{710,X} = A_{710,X}/3=0,108/3=0,036\text{-adimensional}$; 0,25 p
 $A''_{710,Y} = A_{710,Y}/3=0,586/3=0,195\text{-adimensional}$; 0,25 p
- f) $A = \log (100/T\%)(A; T\text{-adimensional})$ 0,5 p

Barem

a) Calcul ϵ : 4x0,5 puncte	2,0puncte
Unități de măsură ϵ :4x0,125 puncte	0,5 puncte
b) $A_{550,am}$ (relație-0,5 puncte +calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 punct
$A_{710,am}$ (relație-0,5 puncte +calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 punct
c) $A'_{550,am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 punct
$A'_{710,am}$ (relație-0,5 puncte + calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	1,0 punct
d) C_X (calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	0,5 puncte
C_Y (calcul 0,4 puncte+unități de măsură 0,1 p)	0,5 puncte
e) Calcul A +unități de măsură: 4x0,25 puncte	1,0 punct
f) Relație+unități de măsură A și T	0,5 punct
Oficiu	1,0 punct
Total	10 puncte

Nota: este suficient dacă s-a specificat o dată ca A-adimensională (nu este necesar ca această informație să se repete de fiecare dată când apare A)