

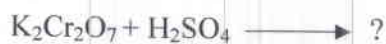
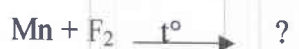
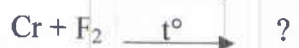
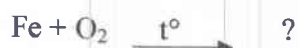
Examen licență
Subiecte – Chimia metalelor
Sectia – Chimia mediului
Iunie 2016

Oficiu (1p)**Subiectul 1. (2p)**

Stabiliti starile de oxidare in urmatoarii compusi: Li_3N , KO_2 , $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, TlI_3 , Pb_3O_4 , TiFeO_3 , FeCr_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 3\text{Cl}$

Subiectul 2. (4p)

Scrieti produsii urmatoarelor reactii chimice:

**Subiectul 3. (3p)**

Alegeti ecuatia reactiei corespunzatoare metodei de obtinere pentru metalul indicat:

Na:**Sn:****Ti:**

Barem corectare

Examen licență – Chimia metalelor

Secția - Chimia mediului

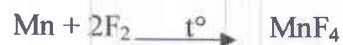
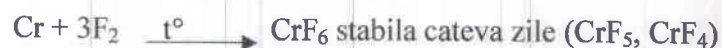
Iunie 2016

Subiectul 1. 2p (0,2p / combinatie)

Stabiliti stările de oxidare în următorii compusi: $\text{Li}^{+1}\text{N}^{-3}$, $\text{K}^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Be}^{+2}\text{O}^{-2}(\text{CH}_3\text{COO})^{-1}_6$, $\text{Tl}^{+1}\text{I}_3^{-1}$, $\text{Pb}^{+2,+4}_3\text{O}^{-2}_4$, $\text{Ti}^{+4}\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2}_3$, $\text{Fe}^{+2}\text{Cr}^{+3}_2\text{O}^{-2}_4$, $\text{Fe}^{+2,+3}_3\text{O}^{-2}_4$, $\text{Ni}^0(\text{CO})^0_4$, $[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})^0_6] \cdot 3\text{Cl}^-$.

Subiectul 2. 4p (0,5p / reacție scrisă corect)

Scriviți produsele următoarelor reacții chimice:



Subiectul 3. 3p (1p/metoda corectă)

Alegeti ecuația reacției corespunzătoare metodei de obținere pentru metalul indicat:

Na:



Sn:



Ti:



Subiect Chimie Analitica

La trasarea spectrului de absorbție al soluției speciei **B**, cu masa moleculară $M_A = 160 \text{ g/mol}$, s-a obținut un maxim la lungimea de undă de 530 nm. La această lungime de undă, s-au înregistrat apoi următoarele valori de absorbanță: (i) 0,400 unități pentru un etalon de concentrație 0,25 mM și (ii) 0,880 unități pentru o probă de concentrație necunoscută a acestei specii. Toate măsurătorile s-au efectuat în celule de cuarț având grosimea stratului absorbant $b = 1 \text{ cm}$.

Se cer următoarele:

1. Denumirea legii care stă la baza determinării spectrometrice cantitative a compusului, expresia ei matematică și explicitarea fiecărui termen al ecuației, inclusiv unitățile lor de măsură;
2. Absortivitatea molară a speciei **B**;
3. Concentrația etalonului exprimată în mg/L ;
4. Cantitatea de specie **B** exprimată în mg conținută în 25 mL soluție etalon;
5. Concentrația molară a lui **B** în proba necunoscută (in mM);
6. Concentrația probei necunoscute exprimată în ppm (sau mg/mL).

Rezolvare:

1. Legea Lambert-Beer sta la baza determinarilor cantitative in spectrometria moleculara de absorbtie UV-VIS0,40 pct
 Ecuatia matematica a legii Lambert-Beer :
 $A = \epsilon C l$ 0,40 pct
 A – absorbanta, parametru adimensional0,30 pct
 ϵ - coeficient molar de absorbtie sau absorbtivitate molară,
 $[\epsilon] = l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^1$ 0,30 pct
 C – concentratie molară, $[C] = \text{mol l}^{-1}$ sau $[C] = M$ 0,30 pct
 l – grosimea stratului absorbant, dimensiunea celulei; $[l] = \text{cm}$ 0,30 pct

2. $A = \epsilon C l$; $\epsilon = \frac{A}{C \times l}$ 0.50 pct
 $\epsilon = 0,400 / (0,25 \times 10^{-3} \times 1) = 1600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 0,50 pct

3. 1 L solutie etalon (1000 mL) contine $0,25 \times 10^{-3}$ moli0,5 pct
 adica $(0,25 \times 10^{-3} \times 160) \text{ g B} = 40 \times 10^{-3} \text{ g B} = 40 \text{ mg}$ deci concentratia in mg/L a etalonului este 40 mg/L0,5 pct

4. 1000 mL contin 40 mg B0,5 pct
 25 mLx
 $x = (25 \times 40) / 1000 = 1 \text{ mg B}$ 0,5 pct

5. $A_1 = \epsilon C_1 l$; $A_2 = \epsilon C_2 l$;2 pct
 $A_1/A_2 = C_1/C_2$; $C_2 = (A_2 \times C_1) / A_1$ 1 pct
 $C_2 = (0,880 \times 0,25 \times 10^{-3}) / 0,400 = 0,55 \times 10^{-3} \text{ M}$ adica 0,55 mM1 pct

6. 1000 mL $(0,55 \text{ mmoli} \times 160) \text{ mg B}$ 0,5 pct
 1 mLx
 $x = 0,55 \times 160 / 1000 = 0.088 \text{ mg B/mL}$ adica 88 $\mu\text{g B/mL}$ 0,5 pct

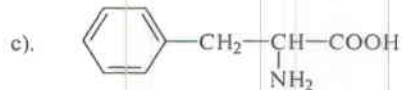
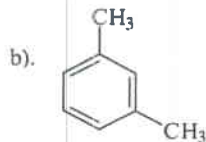
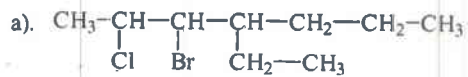
SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea iunie 2016

Varianta 2

1. Denumiti următorii compuși:

3p.



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

3p.



3. Piridina. Scrieți condițiile apariției caracterului aromatic; comparați variația caracterului aromatic față de pirol; scrieți structurile celor doi compuși heterociclici. 3p.

1p. din oficiu

Subiect „Procese tehnologice și protecția mediului”

Sesiunea Iunie 2016

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

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

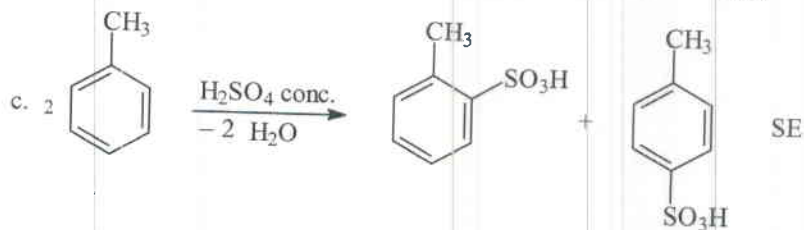
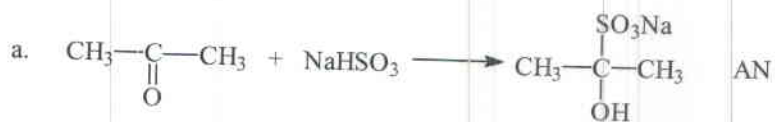
SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea iunie 2015

Barem Varianta 2

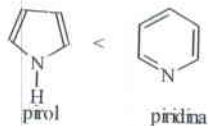
1. a). 2-cloro-3-bromo-4-etilheptan; b). *m*-xilen c). fenilalanina 3x1 = 3p

2.



3x1 = 3p.

3.



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

3p.; 1p. oficiu

Rezolvarea subiectului de Procese Tehnologice si Protectia Mediului

Sesiunea Iunie 2016

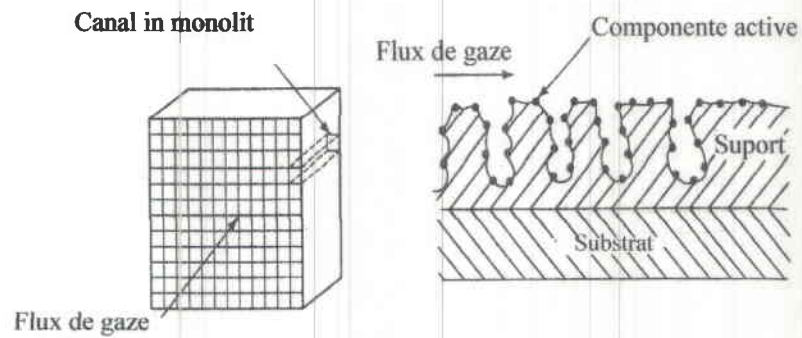
Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, precizați:

- 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 γ - Al_2O_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



- 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

**IUNIE 2016 SPECIALIZARE CHIMIA MEDIULUI
STRUCTURA SI PROPRIETATILE MOLECULELOR**

Definiti urmatoorii indicii de reactivitate statici :

- energia celui mai inalt orbital molecular ocupat,
- energia celui mai coborat orbital molecular vacant ;
- energia de delocalizare (de rezonanta).

Aratati cu ce proprietati fizico-chimice se pot corela si cum pot fi utilizati in studiul reactivitatii chimice.

Barem: Pentru fiecare indice de reactivitate se acorda 1.5 p. Din oficiu se acorda 0.5 p.

**LICENTA IUNIE 2016
CINETICA CHIMICA**

Reactia urmatoare este de ordinul 1 in raport cu NO_2Cl si are constanta de viteza egala cu 0.023sec^{-1} .



Calculati:

- a) Timpul de injumatatire; 1.5p
- b) Ce procent din reactant se va consuma intr-un minut; 2p
- c) Poate fi reactia elementara sau nu? 1p

0.5p oficiu

**IUNIE 2016 SPECIALIZARE CHIMIA MEDIULUI
STRUCTURA SI PROPRIETATILE MOLECULELOR
BAREM**

Rezolvare :

1. *Energia celui mai înalt orbital molecular ocupat* (Highest Occupied Molecular Orbital) (ϵ_{HOMO}) indică ușurința cu care molecula respectivă se oxidează (adică ușurința de cedare a electronilor). Defineste măsura *capacității electrodonoare* (în complecșii cu transfer de sarcină tendința de a acționa ca donator de electroni). Sistemele aromatice stabile au $\epsilon_{\text{HOMO}} \ll \alpha$. În general, dacă $\epsilon_{\text{HOMO}} > \alpha$ înseamnă că molecula se oxidează ușor, trece ușor în ion pozitiv. Se corelează cu potențialul de ionizare, potențialul de oxidare (în polarografie).
2. *Energia celui mai coborât orbital vacant* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (ϵ_{LUMO}) arată ușurința cu care molecula acceptă electroni, respectiv se reduce. Defineste măsura *capacității electroacceptoare* (tendința de a acționa ca acceptor de electroni). Sistemele aromatice stabile au $\epsilon_{\text{LUMO}} \gg \alpha$. Se corelează cu afinitatea pentru electroni, potențialul de reducere (în polarografie sau voltametrie ciclică)
3. *Energia de delocalizare* E_{Del} este diferența între energia totală ($E_{\pi} = \sum n_i \epsilon_i$) și energia electronilor π localizați: $\Delta E_{\text{del}} = E_{\pi} - E_{\pi \text{loc}}$. Defineste stabilitatea sistemului de electroni π și poate fi utilizată în studiul echilibrelor tautomere într-o serie de molecule. Se corelează cu energia de rezonanță determinată din măsurători termochimice

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)