

LICENȚĂ 13 februarie 2017

CHIMIE ANORGANICA

SUBIECTE:

1. Precizați în fiecare dintre următoarele grupuri, specia mai stabilă:

- | | |
|---|--|
| a. $\text{Al}^+(\text{aq})$ sau $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$; | f. $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ sau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ |
| b. $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ sau $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$; | g. $\text{Mo}^{2+}(\text{aq})$ sau $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ |
| c. $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ sau $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$; | h. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ sau $\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq})$ |
| d. $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ sau $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$; | i. $\text{Au}^+(\text{aq})$ sau $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$ |
| e. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ sau $\text{Cu}^+(\text{aq})$; | j. $\text{Ag}^{3+}(\text{aq})$ sau $\text{Ag}^+(\text{aq})$ |

2. Scrieți ecuațiile (echilibrate) ale următoarelor reacții; precizați care dintre reacțiile indicate nu au loc, justificați:

- | | |
|---|---|
| a. $\text{Li}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ | e. $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq})$ |
| b. $\text{Na}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ | f. $\text{Zn}(\text{s}) + \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ |
| c. $\text{Cs}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ | g. $\text{V}(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g})$ |
| d. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{dil})$ | h. $\text{V}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$ |

REZOLVARE (BAREM):

1. 5 puncte, câte 0,5p pentru fiecare rezolvare corectă a-j:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| a. $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$; | f. $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ |
| b. $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$; | g. $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ |
| c. $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$; | h. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ |
| d. $\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$; | i. $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$ |
| e. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ | j. $\text{Ag}^+(\text{aq})$ |

2. 4 puncte, câte 0,5p pentru fiecare rezolvare corectă

- $2\text{Li}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s})$
- $2\text{Na}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$
- $\text{Cs}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CsO}_2(\text{s})$
- $\text{Cu}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{dil})$ NU, metal cu potențial electrochimic pozitiv
- $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
- $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{V}(\text{s}) + 5/2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{VF}_5(\text{s})$
- $\text{V}(\text{s}) + 3/2\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{VBr}_3(\text{s})$

1 punct din oficiu

Conf. Dr. Veronica Ppp

SUBIECT

Se prepară o soluție apoasă de acetat de sodiu și acid acetic, ambele componente fiind în concentrații egale, $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Se adaugă acid clorhidric ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ în soluția obținută). Se măsoară pH-ul soluției de acetat de sodiu / acid acetic, atât imediat după preparare, cât și după adăugarea de acid clorhidric.

Se cere:

- Să se scrie echilibrul cu schimb de protoni care are loc în soluție:
 - înainte de adăugarea de acid clorhidric, și
 - după adăugarea de acid clorhidric.
- Să se calculeze pH-ul soluției preparate inițial (a).
- Să se calculeze pH-ul soluției după adăugarea de acid clorhidric (b).
- Să se discute rezultatele de la punctele 2. și 3. și să se formuleze o concluzie privind comportarea soluției de acid acetic/ acetat de sodiu ($C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) la adăugarea de acid clorhidric ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Se cunoaște: $pK_a = 4,8$ pentru cuplul acid acetic/acetat de sodiu.

Barem

- | | |
|--|------------------|
| 1. Scrierea echilibrului cu schimb de protoni care are loc în soluție: | 2 puncte |
| a) înainte de adăugarea de acid clorhidric (1 p); | |
| b) după adăugarea de acid clorhidric (1 p). | |
| 2. Calcularea pH-ului soluției preparate inițial | 2 puncte |
| - modul de calcul (1,5 p) | |
| - valoarea pH-ului (0,5 p). | |
| 3. Calcularea pH-ului soluției după adăugarea de acid clorhidric | 2 puncte |
| - modul de calcul (1,5 p) | |
| - valoarea pH-ului (0,5 p). | |
| 4. - Discutarea rezultatelor de la punctele 2 și 3 | 2 puncte |
| - Formularea corectă a concluziei | 1 punct |
| Din oficiu se acordă: | 1 punct |
| Total punctaj / Subiectul I: | 10 puncte |

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea februarie 2017

Varianta 1

1. Să se reprezinte stereoizomerii următorilor compuși, cu precizarea tipului de stereoizomerie: (3p.)

a). 2-iodohexan

b). acid 2-aminopropionic

c). 1-cloro-1-propena

2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice și să se precizeze ce tip de reacții au loc: (3 p.)

a). benzaldehida + acid cianhidric \longrightarrow ?

b). acetaldehida + acid acetic \rightleftharpoons ?

c). toluen + acid sulfuric conc. \longrightarrow ?

3. Pirol. Ce se înțelege prin caracter aromatic. Comparați variația caracterului aromatic față de furan și tiofen. Scrieți structurile celor 3 compuși. (3p.)

1p. oficiu

SUBIECTE LICENTA CHIMIE FIZICĂ

FEBRUARIE 2017 CHIMIE

Electrochimie

Fie electrodul $\text{Pt}/\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{H}^+$.

- Să se scrie numerele de oxidare pentru fiecare specie cu clor.
- Care specie joacă rolul de specie Ox și care de specie Red?
- Să se scrie reacția de electrod.
- Să se scrie expresia ecuației Nernst.
- Să se calculeze potențialul reversibil de electrod, E_{rev} dacă soluția conține $[\text{ClO}_4^-]=5 \text{ mM}$, $[\text{ClO}_3^-]=2,5 \text{ mM}$ iar pH-ul este 2. Se dă potențialul standard de electrod $E^\circ=1,19 \text{ V}$.

Termodinamică chimică

SUBIECTUL I

- Să se calculeze căldura standard pentru reacția:



cunoscând următoarele călduri de combustie:

$$(\Delta_c H_{298}^0)_{\text{CO}} = -67640 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta_c H_{298}^0)_{\text{H}_2} = -68370 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta_c H_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -326870 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SUBIECTUL II

- Expresii ale potențialului chimic. Criterii de evoluție și echilibru în raport cu potențialele termodinamice.

- După care din următoarele două reacții decurge descompunerea apei oxigenate la 25°C :



dacă se cunosc: $(\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{g}} = -24,73 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}} = -56,68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{O}_2, \text{g}} = 0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2, \text{g}} = 0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

BAREM LICENTA CHIMIE FIZICĂ

FEBRUARIE 2017 CHIMIE

Electrochimie

Barem: Oficiu: 0,5 Subiect: a) 2*0,25; b) 2*0,5; c) 1; d) 1; e) 1

Total: 5 p

Electrochimie

Rezolvare:

a. Cl are +7 în ClO_4^- și +5 în ClO_3^- .

b. Ox este ClO_4^- , iar Red este ClO_3^- .

c. $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

d. $E_{\text{rev}} = E_{\text{ClO}_4^-, \text{H}^+ / \text{ClO}_3^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_3^-]}$ (sau în activități)

e. pH=2 înseamnă $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ și $E_{\text{rev}} = E_{\text{ClO}_4^-, \text{H}^+ / \text{ClO}_3^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_3^-]}$

$$E_{\text{rev}} = 1.19 + \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0,005 \cdot (10^{-2})^2}{0,0025} = 1.02$$

Termodinamică chimică

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

1. $\Delta_r H^0 = 2(\Delta_c H_{298}^0)_{\text{CO},g} + 4(\Delta_c H_{298}^0)_{\text{H}_2,g} - (\Delta_c H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O},l} - (\Delta_c H_{298}^0)_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH},l}$ 1 p

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot (-67640) + 4 \cdot (-68370) - (0) - (-326870) = -81890 \text{ cal} \quad 0,5 \text{ p}$$

SUBIECTUL II

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

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (dF)_{T,V} \leq 0 \quad (dH)_{S,P} \leq 0 \quad (dU)_{S,V} \leq 0 \quad 0,5 \text{ p}$$

2.

$$(\Delta G_{298}^0)_1 = (\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2,g} + (\Delta G_{298}^0)_{\text{O}_2,g} - (\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}_2,g} = 24,73 \text{ kcal} \quad 0,5 \text{ p}$$

$$(\Delta G_{298}^0)_2 = (\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O},g} + \frac{1}{2}(\Delta G_{298}^0)_{\text{O}_2,g} - (\Delta G_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}_2,g} =$$

$$= -56,68 + 24,73 = -31,95 \text{ kcal}$$

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

Deci descompunerea apei oxigenate la 25°C decurge după reacția (2). 0,5 p

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

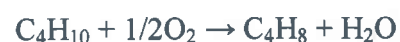
Examen de licenta – Sesiunea Februarie 2017

Subiect **Chimie Tehnologica**

Oxidehidrogenarea alcanilor (dehidrogenare in prezenta oxigenului) este o alternativa atractiva la dehidrogenarea simpla intrucat reactia este exoterma (deci se va realiza la temperaturi mai scazute), conversia alcanului nu mai este limitata de echilibrul termodinamic, iar dezactivarea catalizatorului prin depunere de cocs este practic inexistentă.

Se realizeaza oxidehidrogenarea *n*-butanului cu aer la 550 °C pe un catalizator oxid mixt VMgO.

Reactiile principale:



sunt insotite de o serie de reactii secundare precum oxidarea butanului la oxizi de carbon si cracarea acestuia. Compozitia in procente de masa a gazelor de reactie dupa condensarea apei este urmatoarea: 60 % *n*-butan, 12 % butene, 8 % butadiena, 1 % etan, 2 % etena, 2 % propena, 1 % metan, 11 % CO₂ si 3 % CO. Sa se intocmeasca bilantul carbonului si sa se calculeze conversia *n*-butanului, selectivitatile la butene si butadiena precum si randamentul pentru oxidehidrogenare stiind ca nu are loc acumulare de carbon in reactor.



Rezolvare si barem

Se considera baza de calcul 100 g gaze de reactie ce contin carbon.	0.5 p
Cantitatea de C iesita din proces, sub forma diferitelor componente, va fi: <i>n</i> -butan nereactionat: $60 \times 48/58 = 49.65$ g Butene: 10.29 g Butadiena: 7.11 g Etan: 0.8 g Etena: 1.71 g Propena: 1.71 g Metan: 0.75 g CO ₂ : 3 g CO: 1.28 g	1.5 p
Din ecuatia de bilant: C intrat = C iesit (= 76.31 g) cantitatea de butan transformat, exprimat ca si C, este: $10.29 + 7.11 + 0.8 + 1.71 + 1.71 + 0.75 + 3 + 1.28 = 26.66$ g	1.5 p
Cantitatea de butan introdus, exprimat ca si C, este: $49.65 + 26.66 = 76.31$ g	0.5 p
Conversia: $100 \times 26.66/76.31 = 34.93$ %	1.5 p
Selectivitatea pentru butene: $100 \times 10.29/26.66 = 38.57$ %	1 p
Selectivitatea pentru butadiena: $100 \times 7.11/26.66 = 26.67$ %	1 p
Randamentul pentru oxidehidrogenare: $\text{Conv.(\%)} \times \text{Sel.(\%)/100} = [34.93 \times (38.57 + 26.67)]/100 = 34.93 \times 65.24/100 = 22.8$ %	1.5 p
Din oficiu:	1 p
Total:	10 p