

SUBIECTE LICENTA IUNIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIA MEDIULUI
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA

PARTEA 1: TERMODINAMICA CHIMICA

SUBIECTUL I

Să se calculeze căldura standard de formare pentru acetilenă cunoscând **căldurile** standard de combustie ale acetilenei, carbonului și hidrogenului:

$$(\Delta_c H)_{C_2H_2} = -311500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$(\Delta_c H)_C = -94052 \text{ cal} \cdot (\text{at} \cdot \text{g})^{-1};$$

$$(\Delta_c H)_{H_2} = -68317 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

SUBIECTUL II

1. Expresii ale potențialul chimic. Criterii de evoluție și echilibru în **raport cu** potențialele termodinamice.

2. Prin care din următoarele reacții se poate obține benzenul?



Se dau valorile energiilor libere Gibbs, de formare în condiții **standard**, ΔG_{298}^0 , pentru $C_6H_6(g)$; $CH_4(g)$ și $C_2H_4(g)$ fiind egale cu : (29,76; -12,14 și respectiv 16,28) kcal · mol⁻¹.

PARTEA 2: CINETICA CHIMICA

Descompunerea pentaoxidului de azot, la temperatura de 50°C urmeaza o **cinetica** de ordinul I:



Stiind ca in 30 secunde reactantul se descompune in proportie de 10%, **calculati**:

- constanta de viteza
- timpul de injumatatire
- procentul care se descompune in 500 de secunde
- spuneti daca aceasta reactie poate fi elementara.

SUBIECTE LICENTA IUNIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIA MEDIULUI
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA
BAREM SI REZOLVARE

BAREM TERMODINAMICĂ CHIMICĂ Iunie 2018

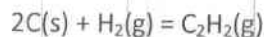
PARTEA 1: TERMODINAMICA CHIMICA

OFICIU

0,5 p

SUBIECTUL I

1. Scrierea reacției de formare a acetilenei:



0,5 p

Relația de calcul a căldurii de reacție din călduri de combustie:

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 2(\Delta_c H)_C + (\Delta_c H)_{H_2} - (\Delta_c H)_{C_2H_2}$$

0,5 p

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 2(-94052) - 68317 + 311500 = 55079 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta_f H_{298}^0)_{C_2H_2} = 55,079 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 230,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

0,5 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

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

0,5 p

2.

$$(\Delta G_{298}^0)_1 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} - 6(\Delta G_{298}^0)_{C,grafit} - 3(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} = 29,76 \text{ kcal}$$

0,5 p

$$(\Delta G_{298}^0)_2 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} + 3(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} - 3(\Delta G_{298}^0)_{C_2H_4,g} =$$

$$= 29,76 + 3 \cdot 0 - 3 \cdot 16,28 = -19,08 \text{ kcal}$$

0,5 p

$$(\Delta G_{298}^0)_3 = (\Delta G_{298}^0)_{C_6H_6,g} + 9(\Delta G_{298}^0)_{H_2,g} - 6(\Delta G_{298}^0)_{CH_4,g} =$$

$$= 29,76 + 9 \cdot 0 - 6 \cdot (-12,14) = 102,60 \text{ kcal}$$

0,5 p

Pentru ca reacția să fie spontană $\Delta G_{T,P} \leq 0$, benzenul se obține după reacția (2)

0,5 p

PARTEA 2: CINETICA

oficiu

0.5p

a) $[A]=[A]_0 \exp(-kt)$

0.5p

pp $[A]_0=1, [A]=1-0.1=0.9; \ln(0.9)=-k \cdot 30s; k=0.0035 \text{ s}^{-1}$

1p

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

0.5p

$t_{1/2}=0.693/0.0035=198s$

0.25p

c) dupa 500 s $[A]=\exp(-0.0035 \cdot 500)=0.173$

0.5p

$[A] \text{ descompus} = 1-0.173=0.827; \%A \text{ descompus}=82.7\%$

0.75p

d) nu respecta regula lui van't Hoff si regula schimbarilor minime de structura, deci nu poate fi reactie elementara

0.5p

CHIMIE ANALITICĂ

I. a) Sa se aleagă varianta/variantele corectă/corecte ale următoarelor afirmații:

- A. Absorbanta este o marime adimensionala;
- B. Legea Bouguer Lambert Beer are urmatoarea ecuatie: $A = 10^{-T}$;
- C. Transmitanta poate lua atat valori absolute cat si relative;
- D. Unitatea de masura a coeficientul molar de absorbtie este g/L;
- E. Relatia intre absorbanta si transmitanta este: $A = \log \frac{100}{T}$

b) Sa se aleagă varianta/variantele corectă/corecte pentru afirmația: Reprezentarea grafică a funcției $A = f(C)$ conduce la obținerea:

- A. Unui spectru de absorbție;
- B. Unei curbe de etalonare;
- C. Unui spectru de fluorescența;
- D. Unei curbă de titrare.

(2 p)

II. La determinarea cantitativă a doi compuși, M și L, dintr-un amestec sintetic prin spectrometrie de absorbție moleculară s-au preparat următoarele soluții:

- soluția 1 de concentrație $2,5 \times 10^{-5}$ M în compus M pur care prezintă la $\lambda_1 = 300$ nm absorbanta maximă, egală cu $A_{300,M} = 0,410$ și la $\lambda_2 = 580$ nm o absorbanta de $A_{580,M} = 0,012$.
- soluția 2 de concentrație $3,5 \times 10^{-5}$ M în compus L pur. Coeficienții molari de absorbție ai compusului L la cele două lungimi de undă $\lambda_1 = 300$ nm și $\lambda_2 = 580$ nm sunt $\epsilon_{300,L} = 400$ L/mol \times cm și respectiv $\epsilon_{580,L} = 19000$ L/mol \times cm.

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

- a) Coeficienții molari de absorbție ai compusului M la cele două lungimi de undă;
- b) Absorbantele soluției 2 la cele două lungimi de undă.
- c) Absorbantele, la cele două lungimi de undă, pentru o soluție obținută prin amestecarea a 2,5 mL soluție 1 cu 7,5 mL soluție 2.
- d) Dacă soluția 2 se diluează de 10 ori care vor fi absorbantele sale la cele două lungimi de undă (300 și respectiv 580 nm)
- e) Cunoscând masa molară a compusului M ($M_M = 180$ g/mol) să se calculeze concentrația soluției 1 exprimată în ppm
- f) Din ce material trebuie să fie confecționată cuva pentru a putea fi utilizată în toate aceste experimente?

(7p)

Notă: Să se specifice unitățile de măsură ale mărimilor ce intervin pe parcursul rezolvării cerințelor problemei. Datele problemei nu se referă la un caz real.

Oficiu

(1p)

Rezolvare+Barem

Subiectul I:	2 p
Subiectul II:	7 p
Oficiu:	1 p
Total:	10 puncte

- I. a) Variante corecte: A, C, E 3x0,5 = 1,5 p
 b) Varianta corectă: B 0,5 p
- II. a) $\epsilon_{300,M} = 0,41/1 \times 2,5 \times 10^{-5} = 16400 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ 0,75 p
- $\epsilon_{580,L} = 0,012/1 \times 2,5 \times 10^{-5} = 480 \text{ L/mol} \times \text{cm}$ 0,75 p
- b) $A_{300,L} = 400 \times 3,5 \times 10^{-5} = 0,014$ (adimensională) 0,75 p
 $A_{580,L} = 19000 \times 3,5 \times 10^{-5} = 0,665$ 0,75 p
- c) $A_{300,am} = \epsilon_{300,M} \times b \times C'_M + \epsilon_{300,L} \times b \times C'_L = 16400 \times 1 \times (2,5/10) \times 2,5 \times 10^{-5} + 400 \times (7,5/10) \times 3,5 \times 10^{-5} = 0,1025 + 0,0105 = 0,113$
 Sau $A_{300,am} = (2,5/10) \times A_{300,M} + (7,5/10) \times A_{300,L} = 0,1025 + 0,0105 = 0,113$
0,5 p(relația)+0,5p(calcul) = 1 p
- $A_{580,am} = \epsilon_{580,M} \times b \times C'_M + \epsilon_{580,L} \times b \times C'_L = 480 \times 1 \times (2,5/10) \times 2,5 \times 10^{-5} + 19000 \times (7,5/10) \times 3,5 \times 10^{-5} = 0,0030 + 0,49875 = 0,50175$
 Sau $A_{580,am} = (2,5/10) \times A_{580,M} + (7,5/10) \times A_{580,L} = 0,0030 + 0,49875 = 0,50175$
0,5 p(relația)+0,5p(calcul) = 1 p
- d) $A'_{300,L} = \epsilon_{300,L} \times C'_L \times b$, $C'_L = 3,5 \times 10^{-5} / 10 = 3,5 \times 10^{-6} \text{ M}$
 $A'_{300,L} = 3,5 \times 10^{-6} \times 400 \times 1 = 0,0014$; sau $A'_{300,L} = A_{300,L} / 10 = 0,0014$ (adimensional)
0,25p(relația)+0,25p(calcul) = 0,5 p
- $A'_{580,L} = \epsilon_{580,L} \times C'_L \times b$,
 $A'_{580,L} = 3,5 \times 10^{-6} \times 19000 \times 1 = 0,0665$ sau $A'_{580,L} = A_{580,L} / 10 = 0,0665$ (adimensional)
0,25p(relația)+0,25p(calcul) = 0,5 p
- e) $C_M = 2,4 \times 10^{-5} \times 180 = 0,00432 \text{ g/L} = 4,32 \text{ mg/L} = 4,32 \text{ } \mu\text{g/mL}$ (ppm) 0,5 p
- f) cuarț 0,5 p
- Oficiu** 1 p

Nota: este suficient dacă s-a specificat o dată ca A-adimensională și $\epsilon - \text{L/mol} \times \text{cm}$ (nu este necesar ca aceste informații să se repete de fiecare dată când apar mărimile)

SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

Sesiunea iunie 2018

Varianta 1

1. Să se reprezinte stereoizomerii pentru următorii compuși cu precizarea tipului de stereoizomerie; (3p.)

a). 2-hidroxiutan

b). 1-bromo-1-propena

c). acid 2(R)-aminopropionic

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

a). acetona + acid cianhidric \longrightarrow ?

b). acetaldehida + acid acetic \rightleftharpoons ?

c). toluen + acid azotic $\xrightarrow{\text{acid sulfuric}}$?

3. Piridina. Ce se înțelege prin caracter aromatic. Comparați variația caracterului aromatic față de pirol. Scrieți structurile celor 2 compuși. (3p.)

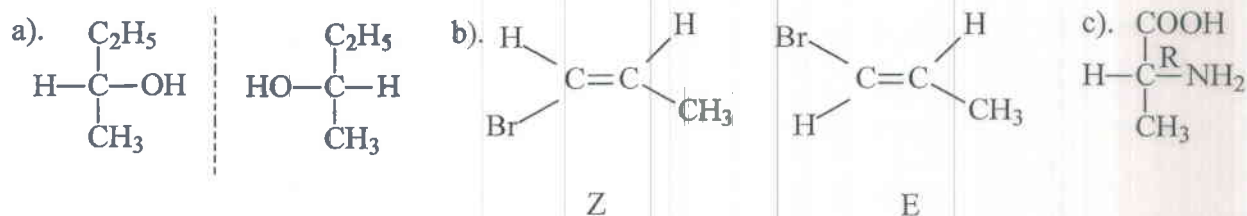
1p. oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIA-MEDIULUI

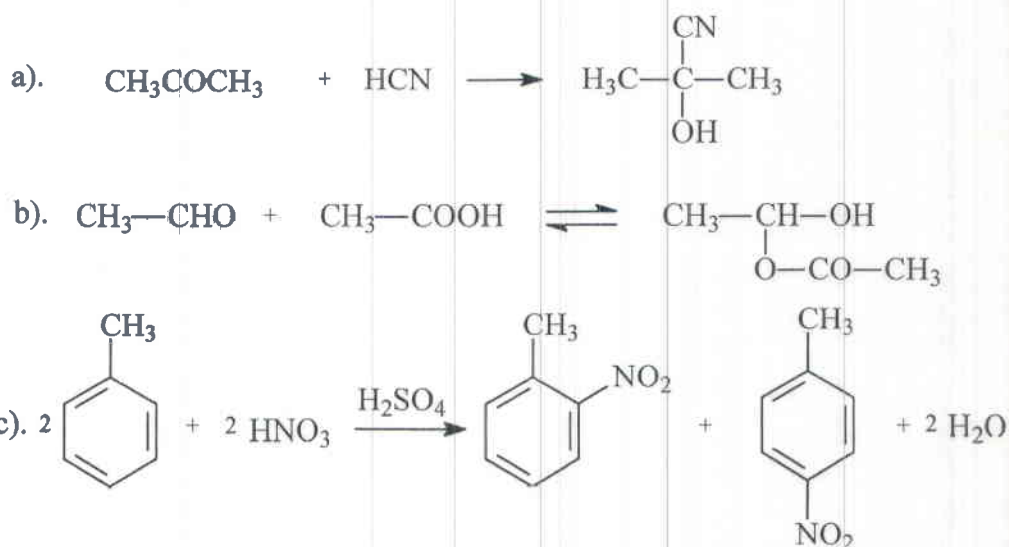
Sesiunea iunie 2017

BAREM Varianta 1

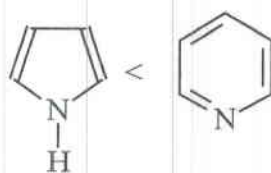
2. a) enantiomeri (enantiomerie) 1p; b). diastereoizomeri (diastereoizomerie) Z, E 1p;
c) 1p **Total 3p**



2. (1x3)= **3p.**; a). și b). adiție nucleofilă; c). substituție electrofilă



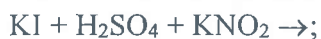
3. 1p. structuri; 1p. condiții caracter aromatic: conjugare continuă; respectă regula lui Hückel ($4n+2e\pi$); structură plană; energie de conjugare relativ mare. 1p. caracterul aromatic scade de la piridina la pirol; **Total 3p.**



1p. oficiu

Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice implicând acidul sulfuros ($\text{SO}_3^{2-}/\text{H}^+$) și acidul azotos (respectiv NO_2/H^+):



0,5 x 5 = 2,5 p

2. Să se discute comportarea la încălzire a următoarelor săruri: carbonat acid de amoniu, azotat de potasiu, azotat de magneziu și sulfat acid de sodiu și să se scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

0,5 x 4 = 2 p

3. Stabiliți stările de oxidare ale elementelor în următorii compusi:

Li_3N , BaO_2 , GaCl_2 , $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, VO_2 , CaTiO_3 , $[\text{FeO}_4]^{2-}$, Pa_2O_5 , CrO_5 , K_2MnO_4 , HReO_4 ,
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, MoS_2 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4$,
 $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Pb_3O_4 , Fe_3O_4 .

0,1 x 20 = 2 p

4. Scrieți produșii următoarelor reacții chimice și egalați ecuațiile reacțiilor chimice:





$0,2 \times 10 = 2 \text{ p}$

5. Alegeți, dintre metodele prezentate, varianta optimă pentru obținerea metalului respectiv:

- a. $\text{NaCl} + \text{H}_2$ reducere termică →
- b. $\text{NaCl} + \text{C}$ reducere termică →
- c. $\text{NaCl} + \text{Al}$ reducere termică →
- d. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ reducere electrolitică în soluție →
- e. NaCl reducere electrolitică în topitură →

$0,1 \times 5 = 0,5 \text{ p}$

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

Chimie anorganică
Rezolvare

- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O};$$
 0,5 p
$$2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O};$$
 0,5 p
$$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$
 0,5 p
$$2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O};$$
 0,5 p
$$2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$
 0,5 p
- $$\text{NH}_4\text{HCO}_3 \xrightarrow{r^{\circ}\text{C}} \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 0,5 p
$$\text{KNO}_3 \xrightarrow{>300^{\circ}\text{C}} \text{KNO}_2 + 1/2\text{O}_2$$
 0,5 p
Mg(NO₃)₂ se descompune cu formare de oxid, dioxid de azot și oxigen:
$$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{r^{\circ}\text{C}} \text{MgO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$$
 0,5 p
NaHSO₄ elimină apă cu formare de pirosulfat:
$$2\text{NaHSO}_4 \xrightarrow{r^{\circ}\text{C}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$$
 0,5 p
- Stările de oxidare ale elementelor sunt următoarele:
Li⁺¹₃N⁻³, Ba⁺²O⁻¹₂, Ga^{+1,+3}Cl⁻¹₂, [Pb⁺²(OH)⁻¹₄]²⁻, V⁺⁴O²⁻S⁺⁶O²⁻₄, Ca⁺²Ti⁺⁴O²⁻₃, [Fe⁺⁶O²⁻₄]²⁻,
Pa⁺⁵₂O²⁻₅, Cr⁺⁶O²⁻₅, K⁺¹₂Mn⁺⁶O²⁻₄, H⁺¹Re⁺⁷O²⁻₄, Na⁺¹₃[Co⁺³(NO₂)⁻¹₆], [Pt⁺²(NH₃)₂Cl⁻¹₂],
Ni⁰(CO)⁰₄, Mo⁺⁴S⁻²₂, [Ag⁺¹(NH₃)⁰₂]·OH⁻¹, [Cu⁺²(NH₃)⁰₄]·SO⁻²₄, Cr⁺²₂(CH₃COO)⁻¹₄·2H₂O⁰,
Pb^{+2,+4}₃O⁻²₄, Fe^{+2,+3}₃O⁻²₄! **0,1 x 20 = 2 p**
- 0,2 p** pentru o reacție scrisă corect și egalată
 - $$\text{Ca} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CaF}_2$$
 - $$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow{t^0} \text{Al}_2\text{O}_3$$
 - $$\text{Tl} + 3/2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} \text{TlCl}_3$$
 - $$\text{Ti} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^0} \text{TiO}_2$$
 - $$\text{Fe} + 3/2\text{F}_2 \xrightarrow{t^0} \text{FeF}_3$$
 - $$\text{Tl} + \text{HCl} \xrightarrow{t^0} \text{TlCl} + 1/2\text{H}_2$$
 - $$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{PbSO}_4 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$$



5. 0,5 p; 0,1p pentru o metodă aleasă corect

a. $\text{NaCl} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{reducere termica}}$

b. $\text{NaCl} + \text{C} \xrightarrow{\text{reducere termica}}$

c. $\text{NaCl} + \text{Al} \xrightarrow{\text{reducere termica}}$

d. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{reducere electrolitica in solutie}}$

e. $\text{NaCl} \xrightarrow{\text{reducere electrolitica in topitura}}$

incorecta

incorecta

incorecta

incorecta

corecta

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

Subiect „Procese tehnologice si protectia mediului”

Sesiunea **Iunie 2018**

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

- ce catalizator se utilizează,
- care sunt reacțiile catalizate,
- din ce componente este compus catalizatorul,
- ce proprietăți și ce rol are fiecare componentă.

Rezolvarea subiectului de **Procese Tehnologice si Protectia Mediului**
Sesiunea **Iunie 2018**

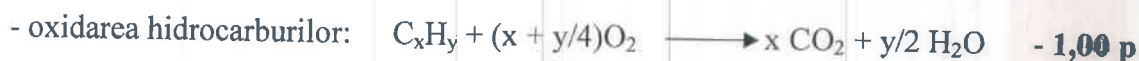
Subiectul 1. Pentru procesul de depoluare a gazelor de post-combustie de la automobile, precizați:

- ce catalizator se utilizează,
- care sunt reacțiile catalizate,
- din ce componente este compus catalizatorul,
- ce proprietăți și ce rol are fiecare componentă.

Rezolvare

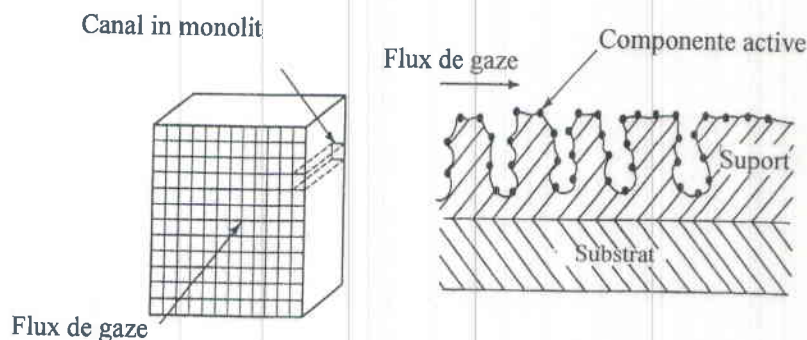
- **Catalizatorul utilizat:** catalizatorul cu trei căi, Pt,Pd,Rh/Al₂O₃/2MgO 5SiO₂ 2Al₂O₃ - **0,5 p**

- **Reacțiile catalizate:**



- **Componentele catalizatorului auto:**

- Catalizatorul este compus din mai multe componente: - **1,00 p**
 - Substratul monolitic
 - Suportul catalizatorului
 - Componentele active
 - Promotori și stabilizatori



- desen: **0,5 p**

- Proprietățile și rolul fiecărei componente:

- Substratul monolitic – este o structură continuă, unitară, ce trebuie să poseze anumite proprietăți:
 - să aibă o bună stabilitate mecanică (la șocuri și vibrații) - 0,25 p
 - să aibă o bună stabilitate 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
- Suportul catalizatorului – strat de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 (ca metal sau oxid):
 - 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

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