

SUBIECT Chimie Analitica

Se amestcă 50 mL soluție de acetat de sodiu 2 M cu 50 mL soluție de acid acetic 2 M și se măsoară pH-ul soluției finale (**soluția A**). După măsurarea pH-ului, se adaugă acid clorhidric astfel încât concentrația lui în soluția preparată să fie $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (**soluția B**). Se măsoară pH-ul soluției de acid acetic-acetat de sodiu și după adăugarea de acid clorhidric.

Se cere:

1. Precizează ce tip de soluție este **soluția A**.
2. Scrie echilibrele cu transfer de protoni care au loc în soluție:
 - a. înainte de adăugarea de acid clorhidric **soluția A**;
 - b. după adăugarea de acid clorhidric **soluția B**.
3. Calculează pH-ul soluției preparate inițial (**soluția A**).
4. Calculează pH-ul soluției după adăugarea de acid clorhidric (**soluția B**).
5. Discută rezultatele de la punctele 3. și 4. și formulează o concluzie privind comportarea soluției de acid acetic/ acetat de sodiu (**soluția A**) la adăugarea de acid clorhidric ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Se cunoaște: $pK_a = 4,80$ pentru cuplul acid acetic/acetat de sodiu.

Barem Chimie Analitica

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

SUBIECTE LICENTA SEPTEMBRIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIE
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA

PARTEA 1: CINETICA CHIMICA

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



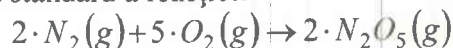
Stiind ca in 60 secunde reactantul se descompune in proportie de 20%, **calculati**:

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

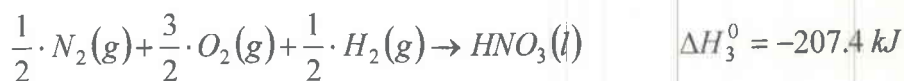
PARTEA 2: TERMODINAMICA CHIMICA

SUBIECTUL I

- Enunțați legea lui Hess
- Să se calculeze căldura standard a reacției:

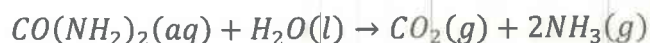


cunoscând următoarele călduri de reacție:



SUBIECTUL II

- Criterii de evoluție și echilibru în raport cu potențialele termodinamice.
- Utilizând criteriul energiei libere Gibbs să se verifice dacă următoarea reacție este **posibilă** în condiții standard:



Se cunosc $\Delta^r H = 119 \text{ kJ}$ și $\Delta^r S = 354,8 \text{ J}$

SUBIECTE LICENȚA IUNIE 2018
SPECIALIZAREA CHIMIE
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICA
BAREM SI REZOLVARE

PARTEA 1: CINETICA

oficiu

0.5p

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

0.5p

pp $[A]_0=1, [A]=1-0.2=0.8; \ln(0.8)=-k \cdot 60s; k=0.0037 \text{ s}^{-1}$

1p

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

0.5p

$t_{1/2}=0.693/0.0037=187.29 \text{ s}$

0.25p

c) după 500 s $[A]=\exp(-0.0037 \cdot 500)=0.157$

0.5p

$[A] \text{ descompus} = 1-0.157=0.842; \%A \text{ descompus}=84.2\%$

0.75p

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

0.5p

**PARTEA 2: TERMODINAMICA
OFICIU**

0,5 p

SUBIECTUL I

1. **Legea lui Hess:** căldura de reacție ($\Delta H_{T,P}$, $\Delta U_{T,V}$) nu depinde de drumul urmat de reacție, adică de etapele ei intermediare, ci depinde numai de natura și starea reactanților și a produșilor de reacție, consecința faptului că variațiile infinitezimale ale energiei interne și ale entalpiei sunt diferențiale totale exacte. Ca urmare a acestei particularități ecuațiile termochimice pot fi adunate, scăzute, inversate, amplificate întocmai ca ecuațiile algebrice. Toate operațiile afectează corespunzător valorile și semnul mărimilor energetice asociate proceselor studiate.

1 p

2. $\Delta^r H = -2 \Delta H_1 - 2 \Delta H_2 + 4 \Delta H_3 =$

$$\Delta^r H = -2(-285,83) - 2(-140,24) + 4(-207,4) = 22,54 \text{ kJ}$$

$$\Delta^r H = 22,54 \text{ kJ}$$

1 p

SUBIECTUL II

1. $\Delta U_{S,V} \leq 0 \quad \Delta H_{S,P} \leq 0 \quad \Delta F_{T,V} \leq 0 \quad \Delta G_{T,P} \leq 0$

1 p

2. $\Delta^r G_{T,P} = \Delta^r H - T \Delta^r S$

$$\Delta^r G_{T,P} = 119000 - 298 \cdot 354,8 = 13269,6 \text{ J} = 13,27 \text{ kJ}$$

1 p

$\Delta^r G_{T,P} > 0$ Reacția nu este posibilă la temperatura standard de 298 K.

0,5 p

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie

Examen de licență – sesiunea septembrie 2018

Disciplina: TEHNOLOGIE CHIMICĂ

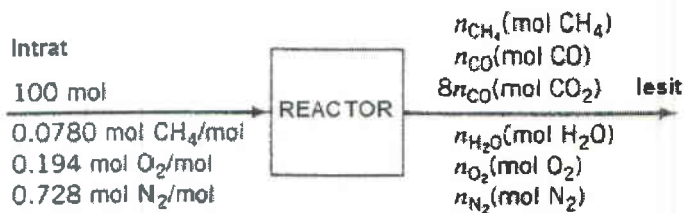
La arderea metanului într-un reactor de combustie în regim staționar se obține un amestec de gaze în care raportul molar CO_2/CO este egal cu 8. Știind că gazul alimentat în reactor conține 7,8 % metan, 19,4 % O_2 și 72,8 % N_2 (% mol), iar conversia metanului este 90 %, să se întocmească bilanțul de masă pe specii atomice și să se calculeze compoziția molară a efluentului. Știind că arderea completă a metanului este reacția dorită, să se calculeze pe bază de carbon conversia utilă și selectivitatea procesului. Să se calculeze, de asemenea, conversia oxigenului.

TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Rezolvare si barem

Se alege baza de calcul 100 mol gaz alimentat (in unitatea de timp). 0,2 p

Schema bloc a procesului este:



0,5 p

Bilantul pe specii atomice:

Bilantul C: intrat = iesit

$$7,8 \frac{\text{mol CH}_4}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4} = n_{\text{CO}_2} \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} + n_{\text{CO}} \frac{\text{mol CO}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} + n_{\text{CH}_4} \frac{\text{mol CH}_4}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4}$$

0,6 p

Tinând seama că

$$\text{Conversia} = \frac{\text{metan intrat} - \text{metan iesit}}{\text{metan intrat}} = \frac{n_{\text{CH}_4,i} - n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4,i}}$$

0,6 p

și cunoscând valoarea conversiei (90 %) și $n_{\text{CH}_4,i} = 7,8 \text{ mol}$ se obține $n_{\text{CH}_4} = 0,78 \text{ mol}$.

Astfel, ecuația de bilanț pentru C devine:

$$7,8 = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + 0,78 \quad (1)$$

Bilantul H: intrat = iesit

$$7,8 \frac{\text{mol CH}_4}{\text{min}} \cdot \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4} \frac{\text{mol CH}_4}{\text{min}} \cdot \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol CH}_4}$$

0,6 p

$$7,8 \times 4 = 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 0,78 \times 4 \quad (2)$$

Bilantul O: intrat = iesit

$$19,4 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol O}_2} = n_{\text{CO}_2} \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}_2} + n_{\text{CO}} \frac{\text{mol CO}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol CO}} +$$

$$+ n_{H_2O} \frac{\text{mol } H_2O}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol } O}{1 \text{ mol } H_2O} + n_{O_2} \frac{\text{mol } O_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol } O}{1 \text{ mol } O_2} \text{ ----- } \mathbf{0,6 \text{ p}}$$

$$38,8 = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{O_2} \quad (3)$$

Bilantul N: intrat = iesit

$$72,8 \frac{\text{mol } N_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } N_2} = n_{N_2} \frac{\text{mol } N_2}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } N_2}$$

$$72,8 \times 2 = 2n_{N_2} \Rightarrow n_{N_2} = 72,8 \text{ mol (azotul nu se consuma în timpul procesului)} \text{ ----- } \mathbf{0,6 \text{ p}}$$

Tinând seama că $n_{CO_2} = 8n_{CO}$, se rezolvă sistemul format din ecuațiile (1) – (3) obținându-se:

$$n_{CO} = 0,78 \text{ mol} \text{ ----- } \mathbf{0,2 \text{ p}}$$

$$n_{CO_2} = 6,24 \text{ mol} \text{ ----- } \mathbf{0,2 \text{ p}}$$

$$n_{H_2O} = 14,04 \text{ mol} \text{ ----- } \mathbf{0,2 \text{ p}}$$

$$n_{O_2} = 5,75 \text{ mol} \text{ ----- } \mathbf{0,2 \text{ p}}$$

Gazul de reacție conține, deci: 0,78 mol CH₄; 0,78 mol CO; 6,24 mol CO₂; 14,04 mol H₂O; 5,75 mol O₂ și 72,8 mol N₂.

Compoziția molară a gazului va fi: 0,78 % CH₄; 0,78 % CO; 6,22 % CO₂; 13,95 % H₂O; 5,73 % O₂ și 72,54 % N₂. ----- $\mathbf{0,9 \text{ p}}$

Bilantul de materiale pe specii atomice se scrie:

	Materiale intrate		Materiale iesite	
	mol/min	g/min	mol/min	g/min
C	7,8	93,6	7,8	93,6
H	31,2	31,2	31,2	31,2
O	38,8	620,8	38,8	620,8
N	145,6	2038,4	145,6	2038,4
TOTAL	223,4	2784	223,4	2784

----- $\mathbf{0,9 \text{ p}}$

Întrucât reacția dorită este conversia metanului în CO₂, atunci:

$$\text{Conversia utilă} = \frac{\text{metan transformat în } CO_2}{\text{metan introdus}} \times 100,$$

sau, pe baza de C:

$$\text{Conversia utila} = \frac{\text{C ieseit ca CO}_2}{\text{C introdus}} \times 100$$

$$\text{Conversia utila} = \frac{6,24}{7,8} \times 100 = 80\% \quad \text{-----} \quad 0,9 \text{ p}$$

$$\text{Selectivitatea procesului} = \frac{\text{metan transformat in CO}_2}{\text{metan transformat}} \times 100$$

sau, pe baza de C:

$$\text{Selectivitatea procesului} = \frac{\text{C ieseit ca CO}_2}{\text{C ieseit ca CO}_2 \text{ si CO}} \times 100$$

$$\text{Selectivitatea procesului} = \frac{6,24}{7,02} \times 100 = 88,88\% \quad \text{-----} \quad 0,9 \text{ p}$$

$$\text{Conversia O}_2 = \frac{\text{oxigen transformat}}{\text{oxigen introdus}} \times 100$$

sau, pe baza de O:

$$\text{Conversia O}_2 = \frac{\text{O ieseit ca CO}_2, \text{ CO si H}_2\text{O}}{\text{O introdus}} \times 100$$

deci:

$$\text{Conversia O}_2 = \frac{12,48 + 0,78 + 14,04}{38,8} \times 100 = \frac{27,3}{38,8} \times 100 = 70,36\% \quad \text{-----} \quad 0,9 \text{ p}$$

Din oficiu: 1 p

Total: 10 p

SPECIALIZAREA CHIMIE

Sesiunea septembrie 2018

Varianta 1

1. Să se reprezinte pentru următorii compuși stereoisomerii și să se precizeze tipul de stereoisomerie; (3p.)

a). 2,3-dibromohexan

b). 1-iodo -1-propena

c). 2-hidroxiutan

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

a). acetaldehida + etanol \rightleftharpoons ?

b). aldehida propionica + acid clorhidric \rightleftharpoons ?

c). benzaldehida + bisulfid de sodiu \longrightarrow ?

3. Ce se înțelege prin caracter aromatic, Comparați variația caracterului aromatic al tiofenului față de furan și pirol. Scrieți structurile celor 3 compuși. (3p.)

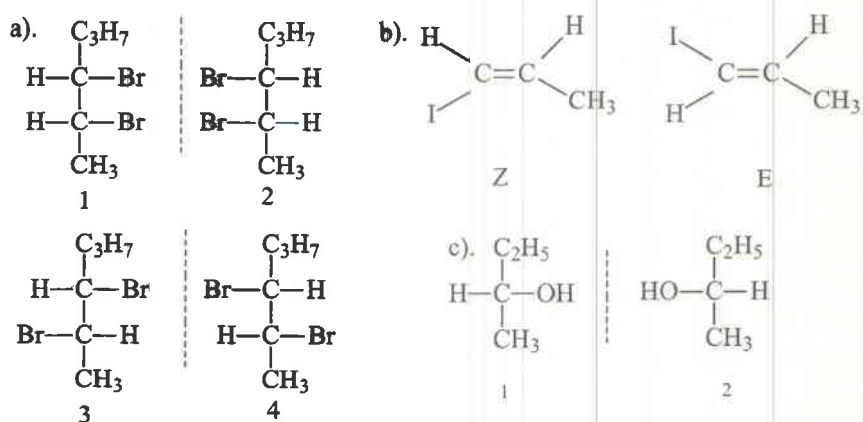
1p oficiu

SPECIALIZAREA CHIMIE

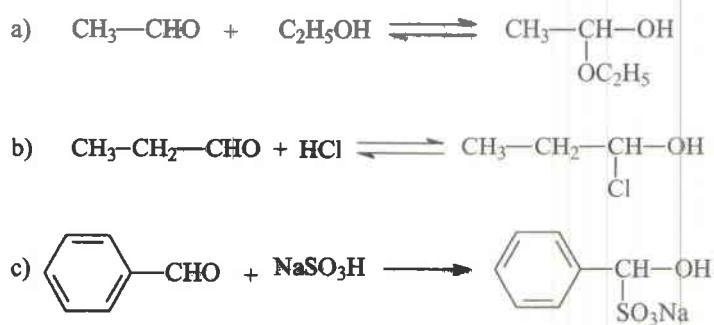
Sesiunea septembrie 2018

BAREM Varianta 1

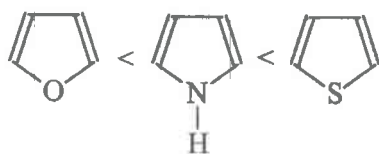
1. a) enantiomeri; **distereoizomeri** (enantiomerie și diastereoizomerie) (2p); b). **diastereoizomeri (diastereoizomerie) Z, E** (0,5p); c). enantiomeri (enantiomerie) (0,5p)
Pentru nescrierea tipului de stereoizomerie se scad cate 0,2p. Total 3p.



2 (1x3)= 3p.; a), b) și c). **adiție nucleofilă**; Pentru nescrierea tipului de reacție se scad cate 0,2p. Total 3p.



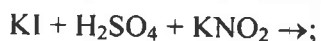
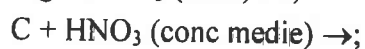
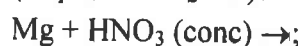
3. 1p. structuri; 1p. **caracterul aromatic** scade de la tiofen la furan; 1p. condiții caracter aromatic: **conjugare continuă; respectă regula lui Hückel** ($4n+2e\pi$); structură plană; energie de conjugare relativ mare. Total 3p.



1p. oficiu

Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice implicând acidul azotic și acidul azotos (respectiv NO_2^-/H^+):

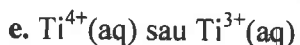
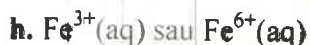
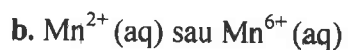
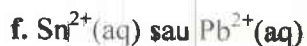
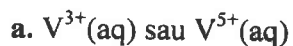


0,5 x 4 = 2 p

2. Prezentați structura acidului ortofosforic și propuneți 4 metode de obținere a acestuia, având la dispoziție următorii reactivi: P_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, PCl_5 , H_2O , HNO_3 1:1, H_2SO_4 .

0,5 x 5 = 2,5 p

3. Precizați și argumentați care dintre următoarele specii este mai stabilă în condițiile menționate:



0,5 x 9 = 4,5 p

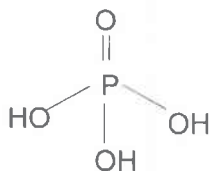
Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte

Chimie anorganică

Rezolvare

1. $\text{Mg} + 4\text{HNO}_3 (\text{conc}) \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ **0,5 p**
 $3\text{C} + 4\text{HNO}_3 (\text{conc medie}) \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ **0,5 p**
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KNO}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ **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.



0,5 p

- $\text{P}_4 + 16\text{H}_2\text{O} (\text{vap}) = 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2$ **0,5 p**
 $3\text{P}_4 + 20\text{HNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 12\text{H}_3\text{PO}_4 + 20\text{NO}$ **0,5 p**
 $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ **0,5 p**
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ **0,5 p**

3.

- a. $\text{V}^{5+}(\text{aq})$ este mai stabil; în soluție apoasă V este mai stabil în starea de oxidare maximă;
- b. $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ este mai stabil; starea de oxidare +II (d^5) este mai stabilă decât starea de oxidare +VI (d^1); starea de oxidare +VI este stabilă numai în mediu puternic alcalin;
- c. $\text{AlCl}_3(\text{s})$ este mai stabilă; în blocul p stabilitatea stării de oxidare maxime scade în grupa de sus în jos și crește stabilitatea stării de oxidare minime; pentru aluminiu starea de oxidare III este mai stabilă decât starea de oxidare I;
- d. $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ este mai stabil; în blocul d, stabilitatea stării de oxidare inferioare scade în grupă;

- e. $\text{Ti}^{4+}(\text{aq})$; starea de oxidare +IV este mult mai stabilă decât starea de oxidare +III în soluție apoasă; $\text{Ti}^{3+}(\text{aq})$ caracter reductor;
- f. $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$; în blocul p, stabilitatea stării de oxidare minime crește în grupă;
- g. $\text{SnO}_2(\text{s})$; în blocul p, stabilitatea stării de oxidare maxime scade în grupă;
- h. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; starea de oxidare mai stabilă a Fe în soluție apoasă este +III; starea de oxidare +VI se realizează cu dificultate, în prezența oxidanților puternici;
- i. $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, cea mai stabilă stare de oxidare a cromului este +III, configurația d^3 asigură o stabilitate maximă.

$$0,5 \times 9 = 4,5$$

Total: 9 p + 1 p oficiu = 10 puncte