

MATEMATICĂ.....	
FIZICĂ ȘI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ.....	
UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN S.I.....	
CHIMIE ANORGANICĂ.....	
CHIMIE FIZICA.....	
CHIMIE ORGANICA.....	
HIDRODINAMICA.....	
TRANSFER TERMIC.....	
TRANSFER DE MASA.....	
AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE ȘI OPTIMIZĂRI.....	
REACTOARE.....	
ANALIZA SI CONTROL.....	
REAȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI.....	
TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ.....	
MEDICAMENTE, COLORANȚI, ANTIDĂUNĂTORI.....	

MATEMATICĂ

1. Prezențați Formula lui Taylor pentru funcții de o variabilă și modul cum se utilizează în aproximarea funcțiilor prin polinoame.

Răspuns:

Fie $f: I \subset \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$ și $x_0 \in I, f \in C_I^{n+1}$. Are loc formula lui Taylor

$$f(x) = T_n(x) + R_n(x)$$

unde T_n este polinomul lui Taylor de ordin n , iar R_n este restul

$$T_n(x) = f(x_0) + \frac{x-x_0}{1!} f'(x_0) + \dots + \frac{(x-x_0)^n}{n!} f^{(n)}(x_0),$$

$$R_n(x) = \frac{(x-x_0)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(x_0 + \theta(x-x_0)), \quad 0 < \theta < 1.$$

Rezultă formula de aproximare pentru $f(x)$ într-o vecinătate V a lui x_0 :

$$f(x) \cong T_n(x),$$

cu eroarea $\varepsilon_n = \sup_{x \in V} |R_n(x)|$.

2. Definiți următoarele noțiuni: media aritmetică, media aritmetică ponderată și media geometrică.

Răspuns:

Fie $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ o mulțime nevidă de date (numere reale) cu ponderile nenegative $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$.

Media ponderată este $M_p = \frac{p_1x_1 + p_2x_2 + \dots + p_nx_n}{p_1 + p_2 + \dots + p_n}$, (elementele care au ponderi mai mari contribuie mai mult la medie). Formula poate fi simplificată când ponderile sunt normalizate, adică:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1. \text{ În acest caz } M_p = \sum_{i=1}^n p_i x_i.$$

Media aritmetică M_a este un caz particular al mediei ponderate M_p în care toate ponderile sunt egale $p_n = \frac{1}{n}$.

$$\text{Avem } M_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \text{ (} M_a \text{ indică tendința centrală a unui set de numere).}$$

Media geometrică $M_g = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n}$ dacă $x_i > 0, i = \overline{1, n}$. Media geometrică are următoarea interpretare geometrică. Media geometrică $M_g = \sqrt{ab}$, a două numere $a, b \in \mathbf{R}_+$ este egală cu latura unui pătrat cu aceeași suprafață ca și un dreptunghi cu laturile a și b .

3. Definiți noțiunea de procent.

Răspuns:

Procentul este parte raportată la o sută de părți dintr-un întreg și este reprezentat prin % (procent).

Fie a o mărime cu care se compară numită valoare de bază și fie b o mărime care se compară numită valoare procentuală. Mărimea p obținută din proporția

$$\frac{b}{a} = \frac{p}{100} = \frac{\text{procent}}{100} = \frac{\text{valoarea procentuală}}{\text{valoarea de bază}}$$

adică $p = \frac{100 \cdot b}{a}$ se numește procent. În scriere se însoțește p cu semnul % (procent).

Aplicații:

a). Se caută procentul: Într-o întreprindere cu 1500 de lucrători lucrează 300 femei. Care este procentul femeilor din totalul lucrătorilor ?

b). Se caută valoarea procentuală: Câte kilograme de titan sunt în 275 kg de aliaj dacă conținutul de titan este 4% ?

c). Se caută valoarea de bază: Printr-o mai bună planificare, pe un șantier cheltuielile de transport pentru cărămizi pot fi reduse cu 48.999 lei sau 12%. La câți lei s-au ridicat aceste cheltuieli înainte ?

4. Definiți derivatele parțiale pentru funcții de 2 variabile. Scrieți formula de aproximare a unei funcții cu ajutorul diferențialei.

Răspuns:

Fie $f : A \subset \mathbf{R}^2 \rightarrow \mathbf{R}$ de variabile x și y și $(x_0, y_0) \in A$, unde A este deschisă. Derivatele parțiale ale lui f în raport cu x , respectiv y , în punctul (x_0, y_0) se definesc prin:

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x, y_0) - f(x_0, y_0)}{x - x_0},$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0) = \lim_{y \rightarrow y_0} \frac{f(x_0, y) - f(x_0, y_0)}{y - y_0},$$

dacă limitele sunt finite.

Formula de aproximare a funcției f , pentru orice pereche (x, y) dintr-o vecinătate a lui (x_0, y_0) , este

$$f(x, y) \cong f(x_0, y_0) + (df)_{(x_0, y_0)}(x - x_0, y - y_0),$$

unde

$$(df)_{(x_0, y_0)}(x - x_0, y - y_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)(x - x_0) + \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)(y - y_0)$$

este diferențiala funcției f în punctul (x_0, y_0) .

5. Scrieți formula de integrare prin părți și formula de schimbare de variabilă la integrala definită. Care este interpretarea geometrică a integralei definite ?

Răspuns:

$$I = \int_a^b f(x) dx \text{ dacă } f: [a, b] \rightarrow \mathbf{R}_+, \text{ reprezintă aria subgraficului } \Gamma_f \text{ a funcției } f.$$

Formula de integrare prin părți:

Dacă funcțiile $f, g : I \rightarrow \mathbf{R}$ sunt derivabile cu derivatele $f', g' : I \rightarrow \mathbf{R}$ continue, iar $a, b \in I$,

$$\text{atunci } \int_a^b f(x) g'(x) dx = f(x) g(x) \Big|_a^b - \int_a^b g(x) f'(x) dx.$$

Formula de schimbare de variabilă:

Dacă funcția $\varphi : J \rightarrow I$ este derivabilă cu derivata continuă și $f : I \rightarrow \mathbf{R}$ este continuă, iar $\alpha, \beta \in J$ atunci

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(\varphi(t)) \cdot \varphi'(t) dt = \int_{\varphi(\alpha)}^{\varphi(\beta)} f(x) dx$$

Se fac schimbările, de variabilă și de simbol

$$\varphi(t) = x \text{ și } \varphi'(t) dt = dx \text{ } t \in J, x \in I.$$

6. Ce reprezintă logaritmul în baza dată $a > 0, a \neq 1$ a numărului $N > 0$.

Răspuns:

$\log_a N = x \Leftrightarrow N = a^x$. Deci $\log_a N$ este puterea la care trebuie ridicată baza pentru a obține numărul.

7. Ce reprezintă partea întregă a unui număr real x ? Definiți funcția parte întregă și funcția parte zecimală.

Răspuns:

Partea întregă a numărului real x , notată $[x]$, este cel mai mare număr întreg mai mic sau egal cu x :

$$x \in [k, k + 1), k \in \mathbf{Z} \Rightarrow [x] = k.$$

Funcția $f : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{Z}, f(x) = [x]$, se numește funcție parte întregă.

Funcția $g : \mathbf{R} \rightarrow [0, 1), g(x) = x - [x]$ se numește funcție parte zecimală.

8. Definiți transformata Laplace și stabiliți formula de calcul a derivatei.

Răspuns:

Dacă f este o funcție original, transformata Laplace a lui f este:

$$(Lf)(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt.$$

Imaginea derivatei

$$(Lf')(s) = s(Lf)(s) - f(0_+)$$

9. Menționați modul de determinare al extremelor unei funcții de 2 variabile, derivabilă parțial.

Răspuns:

Extremele funcției $u = u(x, y)$ se găsesc printre punctele staționare asociate, care sunt

soluțiile sistemului
$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \end{cases}.$$

Un punct staționar este punct de minim dacă $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0$ și $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} > 0$, respectiv este punct de maxim dacă $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0$ și $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} < 0$.

10. Definiți pentru o variabilă aleatoare discretă următoarele caracteristici numerice: valoarea medie, dispersia și abaterea medie pătratică.

Răspuns:

Fie ξ o variabilă aleatoare discretă cu distribuția

$$\xi: \begin{pmatrix} x_1, x_2, \dots, x_n \\ p_1, p_2, \dots, p_n \end{pmatrix}, \sum_{i=1}^n p_i = 1, p_i = P(\xi = x_i)$$

Valoarea medie $M(\xi) = \sum_{i=1}^n x_i p_i$. Valoarea medie reprezintă o valoare în jurul căreia se constată o grupare a valorilor variabilelor aleatoare.

Dispersia $D^2(\xi) = \sigma^2 = M[(\xi - M(\xi))^2]$

Abaterea medie pătratică $D(\xi) = \sigma = \sqrt{D^2(\xi)}$.

Dispersia și abaterea medie pătratică sunt indicatori care caracterizează "împrăștierea" valorilor unei variabile aleatoare dând o indicație asupra gradului de concentrare a valorilor variabilei în jurul valorii sale medii.

Aplicații

1. Viteza de desfășurare a unei reacții chimice este caracterizată de ecuația diferențială

$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ unde k și a sunt constante. Determinați soluția generală și rezolvați problema

Cauchy atașată știind că la momentul inițial $t = 0$ cantitatea transferată era 0.

Soluție

Soluția generală: $x = x(t) = a + c e^{-kt}$ ($c \in \mathbf{R}$).

Soluția problemei Cauchy: $x = x(t) = a(1 - e^{-kt})$.

2. Presiunea p și volumul V în cazul expansiunii adiabatică a unui gaz sunt legate prin ecuația

$C_V \frac{dp}{p} + C_P \frac{dV}{V} = 0$ unde C_V și C_P sunt constante. Știind că $\frac{C_P}{C_V} = n$ arătați că $pV^n =$

constant.

Soluție

Soluția generală: $C_V \ln p = -C_P \ln V + k$ ($k \in \mathbf{R}$). Rezultă $\ln pV^n = K$ unde $K = \frac{k}{C_V}$ deci $pV^n =$

$e^K = \text{constant}$.

FIZICĂ ȘI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ

1. Enunțați principiul al doilea al dinamicii.

Răspuns:

Accelerația imprimată unui corp de masă dată este direct proporțională cu forța care acționează asupra corpului și invers proporțională cu masa corpului.

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} \quad \text{sau} \quad \vec{F} = m \vec{a}$$

unde mărimile au următoarea semnificație: m - masa corpului, \vec{a} - accelerația corpului, \vec{F} - rezultanta forțelor ce acționează asupra corpului.

În cazul mișcării circulare uniforme, modulul vitezei tangențiale se păstrează constant iar accelerația modifică direcția vitezei. În acest caz, principiul al doilea al dinamicii se exprimă prin relația:

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{v^2}{r}$$

unde F – reprezintă modulul forței, a – modulul accelerației, v – modulul vitezei tangențiale, r – raza cercului pe care se deplasează corpul. Vectorul forță și vectorul accelerație au direcția razei cercului și sensul spre centrul cercului de rotație.

2. Enunțați legea lui Arhimede

Răspuns:

Un corp scufundat total sau parțial într-un fluid aflat în repaus, este împins pe verticală de jos în sus de o forță egală cu greutatea volumului de fluid dezlucuit de corp.

$$F_A = \rho_{fluid} V g$$

unde mărimile au semnificația: ρ_{fluid} - densitatea fluidului, V - volumul de fluid dezlucuit de corp, g - accelerația gravitațională ($g \cong 9.81 \text{ m/s}^2$)

Forța arhimedică apare la scufundarea corpurilor într-un fluid (lichid, gaz).

3. Enunțați principiul întâi al termodinamicii

Răspuns:

Variația energiei interne a unui sistem termodinamic este egală cu energia schimbată de acesta cu exteriorul sub forma de lucru mecanic și căldura.

$$dU = \delta L + \delta Q$$

unde mărimile au următoarea semnificație: U – energia internă a sistemului termodinamic, L – lucrul mecanic schimbat de sistemul termodinamic cu exteriorul, Q – căldura schimbată cu exteriorul de sistemul termodinamic.

Mărimile Q și L sunt însoțite de semn. Căldura Q are semnul plus dacă sistemul o primește din exterior, respectiv minus dacă căldura este cedată de sistem mediului exterior. Lucrul mecanic este cu semnul plus dacă este efectuat de mediul exterior asupra sistemului (sistemul primește lucru mecanic) și cu semnul minus dacă sistemul efectuează lucru mecanic asupra exteriorului (sistemul cedează lucru mecanic).

4. Enunțați legea lui Boyle-Mariotte

Răspuns:

În transformarea la temperatură constantă ($T = \text{const.}$) a unei mase date de gaz ($m = \text{const.}$), volumul gazului variază invers proporțional cu presiunea la care se află gazul.

Matematic, legea se exprimă prin relația:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{sau} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2$$

în care V_1 și p_1 reprezintă volumul și presiunea inițială a gazului, iar V_2 și p_2 noul volum și noua presiune (în starea finală a transformării).

Deci, la temperatură constantă produsul dintre presiunea și volumul unei mase anumite de gaz este constant: $pV = k$ în care k = este o constantă valabilă pentru o anumită temperatură și o anumită cantitate de gaz.

5. Enunțați legea lui Gay-Lussac

Răspuns:

La presiune constantă ($p = \text{const}$), volumul unei mase determinate de gaz ($m = \text{const}$) se mărește (sau se micșorează), pentru fiecare creștere (sau scădere) de un grad Celsius, cu $1/273$ din volumul pe care îl ocupa gazul la temperatura de zero grade Celsius.

Valoarea $1/273$ (mai exact $1/273,15$) se numește „coeficientul de dilatare termică izobară” a gazelor ideale.

Notând cu V_0 volumul gazului la temperatura de zero grade Celsius, iar cu V_1 volumul gazului la temperatura t_1 , legea se poate scrie:

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right)$$

Adoptând măsurarea temperaturilor în Kelvin: $T = 273 + t$, legea lui Gay-Lussac poate fi exprimată într-o formă mai adecvată:

$$V_1 = V_0 \cdot \frac{T_1}{273}$$

Deoarece $V_0/273$ are o valoare constantă pentru gazul respectiv, înseamnă că la o temperatură T_2 , volumul aceluiași gaz va fi:

$$V_2 = V_0 \cdot \frac{T_2}{273}$$

Așadar, matematic, legea se exprimă prin relația:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{sau} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

În transformarea la presiune constantă ($p = \text{const}$), volumul unei mase determinate de gaz ($m = \text{const}$) variază direct proporțional cu temperatura absolută a gazului:

$$\frac{V}{T} = k'; \quad k' = \text{const};$$

6. Ecuația de stare a gazelor perfecte

Răspuns:

Starea de echilibru termodinamic a unui gaz ideal poate fi descrisă de parametrii p , V și T între care există relația:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

numită “ecuația de stare a gazelor perfecte”.

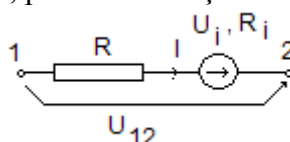
Mărimile din ecuația de stare a gazelor perfecte au următoarea semnificație: m – masa gazului; M – masa molară a gazului; p – presiunea gazului, V – volumul gazului, T – temperatura absolută a gazului.

Constanta R este independentă de natura gazului și se numește constanta gazelor perfecte (sau mai simplu, constanta gazelor).

7. Enunțați legea conducției pentru conductoare filiforme cu sursă de tensiune imprimată (legea generală a lui Ohm)

Răspuns:

Suma între tensiunea la capetele unei porțiuni neramificate de circuit liniar filiform și tensiunea imprimată a sursei ce se găsește în acea porțiune, este egală, în fiecare moment, cu produsul între curent și rezistența electrică a porțiunii, produs numit și cădere de tensiune.



Legea conducției pentru conductoare filiforme care nu conțin surse de câmp imprimat (în figura de mai jos $U_i = 0$, $R_i = 0$) se exprimă prin relația,

$$U_{12} = R \cdot I, \text{ respectiv } I = \frac{U_{12}}{R} \text{ (legea lui Ohm)}$$

Dacă conductorul filiform conține sursă de câmp imprimat cu parametrii U_i – tensiunea imprimată și R_i – rezistența internă, legea conducției se exprimă prin relația

$$U_{12} + U_i = I R_{12}, \text{ respectiv } I = \frac{U_{12} + U_i}{R + R_i} \text{ (legea generală a lui Ohm)}$$

8. Enunțați prima teoremă a lui Kirchhoff

Răspuns:

Suma algebrică a curenților electrici din orice nod de circuit electric este egală cu zero. (Suma curenților care intră în nod este egală cu suma curenților care ies din nod).

Prima teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relația,

$$\sum_i I_i = 0$$

unde curenții care ies din nod se consideră cu semnul plus, iar cei care intră în nod se consideră cu semnul minus.

9. Enunțați a doua teorema a lui Kirchhoff

Răspuns:

De-a lungul oricărui ochi de circuit electric, suma algebrică a căderilor de tensiune pe rezistențele laturilor este egală cu suma algebrică a tensiunilor electromotoare.

A doua teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relația,

$$\sum_i R_i I_i = \sum_i U_{e_i}$$

Tensiunile electromotore (U_{e_i}) se consideră cu semnul plus dacă sensul acestora coincide cu cel de parcurgere al ochiului, respectiv cu semnul minus dacă sensul acestora este invers celui de parcurgere al ochiului. Căderile de tensiune (termenii $R_i I_i$) se consideră cu semnul plus dacă sensul curentului (I_i) coincide cu sensul de parcurgere al ochiului, respectiv cu semnul minus dacă sensul acestuia este invers sensului de parcurgere al ochiului.

10. Să se precizeze care este rolul unui transformator electric

Răspuns:

Rolul unui transformator electric este de a modifica valoarea tensiunii într-o instalație electrică. Pentru un transformator ideal puterea aparentă de la intrare este identică cu ce de la ieșire.

Raportul de transformare se definește prin relația,

$$k = \frac{u_{e1}}{u_{e2}} = \frac{N_1}{N_2}$$

unde N_1 – este numărul de spire al înfășurării primare, N_2 – este numărul de spire al înfășurării secundare, u_{e1} – este tensiunea electromotore indusă în înfășurarea primară, u_{e2} – este tensiunea electromotore indusă în înfășurarea secundară, k – este raportul de transformare al transformatorului.

UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN S.I.

Nr. crt.	Denumire mărime	Unitate de măsură	Submultipli ai unității de măsură	Multipli ai unității de măsură	Unități practice
1	Masa	[kg] - Kilogram	$1 \text{ kg} = 10 \text{ hg} = 10^2 \text{ dag} = 10^3 \text{ g} = 10^4 \text{ dg} = 10^5 \text{ cg} = 10^6 \text{ mg} = 10^9 \text{ }\mu\text{g}$	$1 \text{ kg} = 10^{-2} \text{ q} = 10^{-3} \text{ t}$	
2	Lungime	[m] - metru	$1 \text{ m} = 10 \text{ dm} = 10^2 \text{ cm} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \text{ }\mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ }\text{Å} = 10^{12} \text{ pm}$	$1 \text{ m} = 10^{-1} \text{ dam} = 10^{-2} \text{ hm} = 10^{-3} \text{ km} = 10^{-6} \text{ Gm} = 10^{-9} \text{ Tm}$	
3	Timp	[s] – secundă	$1 \text{ zi} = 24 \text{ h} = 1440 \text{ min} = 86\,400 \text{ s}$	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}; 1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s}$	
4	Temperatura absoluta	[K] – grad Kelvin			
5	Intensitatea curentului electric	[A] - Ampere	$1 \text{ A} = 10^3 \text{ mA} = 10^6 \text{ }\mu\text{A} = 10^9 \text{ nA}$	$1 \text{ A} = 10^{-3} \text{ kA} = 10^{-6} \text{ MA}$	
6	Intensitatea luminoasa	[cd] – Candela			
7	Cantitatea de substanță	[mol]		$1 \text{ mol} = 10^{-3} \text{ kmol}$	
8	Puterea	[W] – Watt	$1 \text{ W} = 10^3 \text{ mW} = 10^6 \text{ }\mu\text{W}$	$1 \text{ W} = 10^{-3} \text{ kW} = 10^{-6} \text{ MW} = 10^{-9} \text{ GW}$	[CP] – cal putere $1 \text{ CP} = 735,49875 \text{ W}$
9	Presiunea	$[\text{N}/\text{m}^2]$ – Newton/ metru pătrat sau [Pa] – Pascal	$1 \text{ Pa} = 10^3 \text{ mPa} = 10^6 \text{ }\mu\text{Pa}$	$1 \text{ Pa} = 10^{-3} \text{ kPa} = 10^{-6} \text{ Mpa} = 10^{-9} \text{ Gpa}$	bar $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
10	Rezistența electrică	[Ω] – Ohm	$1 \Omega = 10^3 \text{ m}\Omega = 10^6 \text{ }\mu\Omega = 10^9 \text{ n}\Omega$	$1 \Omega = 10^{-3} \text{ k}\Omega = 10^{-6} \text{ M}\Omega = 10^{-9} \text{ G}\Omega$	
11	Tensiunea electrică	[V] – Volt	$1 \text{ V} = 10^3 \text{ mV} = 10^6 \text{ }\mu\text{V}$	$1 \text{ V} = 10^{-3} \text{ kV} = 10^{-6} \text{ MV} = 10^{-9} \text{ GV}$	
12	Sarcina electrică	[C] – Coulomb	$1 \text{ C} = 10^3 \text{ mC} = 10^6 \text{ }\mu\text{C} = 10^9 \text{ nC} = 10^{12} \text{ pC}$		
13	Energia	[J] – Joule	$1 \text{ J} = 10^3 \text{ mJ} = 10^6 \text{ }\mu\text{J}$	$1 \text{ J} = 10^{-3} \text{ kJ} = 10^{-6} \text{ MJ} = 10^{-9} \text{ GJ}$	
14	Forța	[N] – Newton	$1 \text{ N} = 10^3 \text{ mN} = 10^6 \text{ }\mu\text{N}$	$1 \text{ N} = 10^{-3} \text{ kN} = 10^{-6} \text{ MN} = 10^{-9} \text{ GN}$	
15	Conductivitate	[S/m] – Siemens pe metru	$1 \text{ S}/\text{m} = 10^3 \text{ mS}/\text{m} = 10^6 \text{ }\mu\text{S}/\text{m}$	$1 \text{ S}/\text{m} = 10^{-3} \text{ kS}/\text{m} = 10^{-6} \text{ MS}/\text{m}$	

CHIMIE ANORGANICĂ

Teorie

1. Definiți pH-ul, pOH-ul și deduceți relația dintre acești parametri.
2. Deplasarea echilibrului protolitic al apei. Soluții apoase de acizi tari. Calculul pH-ului soluțiilor de acizi tari.
3. Domeniul de existență, de predominanță a protoliților slabi în soluție apoasă diluată.
4. Amfoliți acido-bazici: definiție, exemple. Criteriul de stabilire al caracterului acido-bazic al acestora.
5. Reacții de hidroliză: definiție, tipuri de hidroliză, aprecierea tipului de hidroliză a sărurilor în soluție apoasă diluată.
6. Definiți specia complexă și precizați natura legăturilor chimice care se realizează. Definiți numărul de coordinație al ionului metalic și capacitatea de coordinare a ligandului. Redați relația dintre acești doi parametri.
7. Clasificarea liganzilor în funcție de capacitatea de coordinare a acestora. Dați exemple.
8. Relația dintre produsul de solubilitate (K_s), solubilitatea molară (S_M) și concentrația molară de echilibru a ionilor din soluție. Compararea electroliților puțin solubili din punct de vedere a solubilității.
9. Din ce este constituit un cuplu conjugat redox? Tipuri de cupluri conjugate redox în funcție de implicarea mediului de reacție. Dați exemple.
10. Definiți reacția redox. Criteriul de apreciere pentru desfășurarea reacțiilor redox în condiții standard.

Aplicații

1. Să se descrie comportarea la hidroliză a NaH_2PO_4 . Să se arate că H_2PO_4^- este amfolit cu caracter predominant acid.
2. Să se calculeze pH-ul unei soluții saturate de hidroxid de magneziu. Produsul de solubilitate al hidroxidului de magneziu este $K_s = 6 \cdot 10^{-12} \text{ (mol}^3 \text{ L}^{-3}\text{)}$.
3. Să se compare, din punct de vedere al solubilității, AgCl ($K_s = 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) și MgF_2 ($K_s = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$).
4. Completați pe bază de cupluri redox următoarele ecuații chimice:
 - a) $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$
 - b) $\text{NO}_3^- + \text{Al} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{NH}_3 + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
5. Prin ecuații chimice (echilibre) să se completeze schema de reacții:
 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^{2+} \xrightarrow{a)+\text{HO}^-} \text{Pp.} \xrightarrow{b)+\text{NH}_3} \text{X} \xrightarrow{c)+(\text{H}_3\text{O}^++\text{NO}_3^-)} \dots\dots\dots$

Răspunsuri - Teorie

1. Definiți pH-ul, pOH-ul și deduceți relația dintre acești parametri.

O noțiune deosebit de importantă în studiul proprietăților acide sau bazice ale unor medii lichide este noțiunea de pH, introdusă în 1909 de Sørensen sub denumirea de exponent (al concentrației ionilor) de hidrogen (hidroniu) (după denumirile: pondus hidrogenii, Potenz, puissance sau power). pH-ul reprezintă cologaritmul concentrației ionilor de hidrogen într-o soluție, este o mărime ce măsoară aciditatea acesteia:

$$pH = -\lg [H_3O^{\oplus}], \text{ respectiv: } [H_3O^{\oplus}] = 10^{-pH}$$

Similar, pentru concentrația ionilor de hidroxid, s-a introdus exponentul concentrației molare a acestora, pOH:

$$pOH = -\lg [HO^{\ominus}], \text{ respectiv: } [HO^{\ominus}] = 10^{-pOH}$$

Aplicând acest operator produsului ionic al apei ($K_w = [H_3O^{\oplus}][HO^{\ominus}] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ la 25°C):

$$-\lg K_w = -\lg [H_3O^{\oplus}] - \lg [HO^{\ominus}] = -\lg 10^{-14}$$

se obține ecuația:

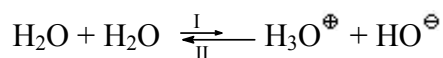
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

respectiv:

$$pH = 14 - pOH$$

2. Deplasarea echilibrului protolitic al apei. Soluții apoase de acizi tari. Calculul pH-ului soluțiilor de acizi tari.

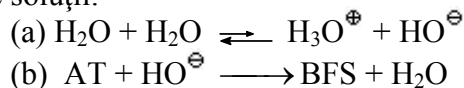
La dizolvarea în apă, unele substanțe pot reacționa cu ionii apei, H_3O^{\oplus} respectiv HO^{\ominus} . Drept urmare, echilibrul protolitic al apei:



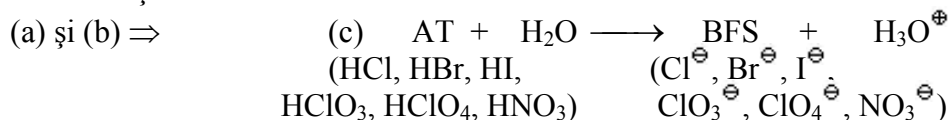
se deplasează, conform principiului lui Le Châtelier după sensul I, cu modificarea concentrației ionilor hidroniu respectiv hidroxid, implicit a pH-ului și pOH-ului.

Noile concentrații de echilibru, noile valori ale pH-ului, trebuie să satisfacă relațiile stabilite anterior: $K_w = [H_3O^{\oplus}][HO^{\ominus}] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (la 25°C), $pK_w = pH + pOH = 14$.

Acizii tari (AT) se deprotonează practic total în soluții apoase diluate, trecând în bazele lor conjugate foarte slabe (BFS). În apă, acidul va reacționa cu baza cea mai tare prezentă în sistem (HO^{\ominus}), perturbând echilibrul protolitic al apei (cu deplasarea acestuia în sensul creșterii concentrației ionilor H_3O^{\oplus}). Acizii tari nu au practic existență în soluții apoase diluate, ionul H_3O^{\oplus} fiind singura specie cu caracter acid prezentă în aceste soluții:



însumând ecuațiile



În consecință, în apă, acizii tari nu mai prezintă diferențe semnificative între ei, având, practic, același grad de ionizare.

Calculul pH-ului soluțiilor de acizi tari

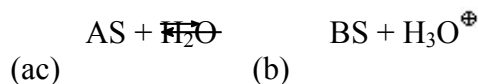
Pentru un acid tare, cum este HCl, concentrația ionului hidroniu în apă este practic egală cu concentrația analitică (molară) inițială, C, a acidului (pentru soluții moderat diluate). Așadar, pentru soluții de acizi tari, pH-ul se calculează ușor, deoarece concentrația ionului H_3O^{\oplus} rezultă direct din concentrația analitică a acidului:

$$[H_3O^{\oplus}] \cong C_{AT} \text{ dacă } C_{AT} \geq 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

și prin urmare : $pH = -\lg[H_3O^{\oplus}] = -\lg C_{AT}$
 Dacă $C_{AT} < 10^{-6}$ mol L⁻¹ se va ține cont și de ionizarea apei.

3. Domeniul de existență, de predominanță a protoliților slabi în soluție apoasă diluată.

În soluție apoasă, domeniul de existență, de predominanță a unui protolit este intervalul de pH în care acesta se găsește în concentrație mai mare decât conjugatul său. În soluția apoasă a unui acid slab monoprotic se stabilește echilibrul protolitic:



Expresia constantei de aciditate este :

$$K_a = \frac{[b][H_3O^{\oplus}]}{[ac]} \Leftrightarrow \frac{K_a}{[H_3O^{\oplus}]} = \frac{[b]}{[ac]} \quad (1)$$

Aplicând operatorul $-\lg$ ecuației (1) rezultă:

$$pK_a - pH = -\lg \frac{[b]}{[ac]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \frac{[b]}{[ac]} \quad (2)$$

Ecuția (2) este ecuația Henderson-Hasselbalch.

Notând $R = \frac{[b]}{[ac]}$, avem următoarele situații de principiu:

- 1) pentru $R = 1$: $[ac] = [b]$, $pH = pK_a$
- 2) pentru $R < 1$: $[b] < [ac]$, $pH < pK_a$
- 3) pentru $R > 1$: $[ac] < [b]$, $pK_a < pH$

Așadar, în condiții standard, “diagrama de pH” se poate reprezenta schematic:



Cu cât un acid este mai tare, prezintă un domeniu de existență (DE) mai mic, se deprotonează mai ușor, trecând în baza conjugată.

Analog, o bază este cu atât mai tare cu cât domeniul ei de existență este mai mic.

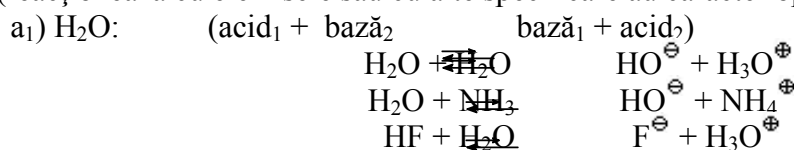
La $pH = pK_a$ concentrațiile (de echilibru) ale celor două specii sunt egale. De menționat că, datorită echilibrului protolitic ce se stabilește în soluție, atât acidul slab cât și baza sa conjugată au existență dar, în domeniul propriu, este predominantă una din specii.

4. Amfoliți acido-bazici: definiție, exemple. Criteriul de stabilire al caracterului acido-bazic al acestora.

Amfoteri (amfoliți; specii amfiprotice) acido-bazici sunt specii care prezintă ambele funcții, de donor respectiv acceptor de protoni.

Exemple de amfoteri (amfoliți):

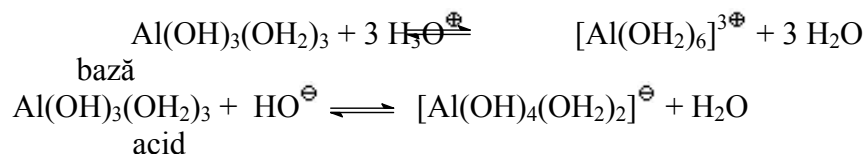
a) specii neutre (reacționează cu ele însele sau cu alte specii care au caracter opus mai pronunțat):



a₂) anumiți hidroxizi metalici, $M(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_m$ - au caracter de bază prin ionii hidroxid și acid prin apa coordnată -:

Al(OH)₃(OH₂)₃, Pb(OH)₂(OH₂)₂, Cr(OH)₃(OH₂)₃ etc.

Exemplu:



b) amfoliți anionici (specii rezultate prin deprotonarea parțială a acizilor poliprotici, H_nA):

b₁) proveniți de la hidracizi, H_nE:

HS[⊖], HSe[⊖] (cupluri conjugate: H₂S/ HS[⊖], HS[⊖]/S^{2⊖}; H₂Se/ HSe[⊖], HSe[⊖]/Se^{2⊖})

b₂) proveniți de la oxoacizi, (HO)_nEO_m:

HCO₃[⊖], H₂PO₄[⊖], HPO₄^{2⊖} (cupluri conjugate: H₂CO₃ /HCO₃[⊖], HCO₃[⊖]/CO₃^{2⊖}; H₃PO₄/H₂PO₄[⊖], H₂PO₄[⊖]/HPO₄^{2⊖}, HPO₄^{2⊖}/PO₄^{3⊖}).

Tăria celor două funcții (acidă, respectiv bazică) este dată de semisuma valorilor pK_a corespunzătoare cuplurilor conjugate din care face parte amfolitul, respectiv:

a) $S^{1/2} = \frac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} = 7$, cele două funcții sunt de tărie egală (i și i+1 sunt

cele două etape consecutive în care amfolitul este bază slabă respectiv acid slab);

b) $S^{1/2} = \frac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} < 7$, funcția acidă este mai pregnantă, amfolitul are

caracter predominant acid (ama);

c) $S^{1/2} = \frac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} > 7$, funcția bazică este mai pregnantă, amfolitul are

caracter predominant bazic (amb).

5. Reacții de hidroliză: definiție, tipuri de hidroliză, aprecierea tipului de hidroliză a sărurilor în soluție apoasă diluată.

Reacțiile de hidroliză sunt reacțiile în cursul cărora are loc un transfer de protoni între aquacationii metalici (sau alți cationi, acizi slabi, de exemplu cationul amoniu, NH₄[⊕]) respectiv anionii unei sări și ionii apei (HO[⊖] respectiv H₃O[⊕]).

* Dacă anionul este un amfolit acido-bazic (HCO₃[⊖], H₂PO₄[⊖], HPO₄^{2⊖} etc.), va reacționa cu ambii ioni: HO[⊖] respectiv H₃O[⊕].

Așadar, conform teoriei Brønsted-Lowry, aceste reacții reprezintă un transfer tipic de protoni (în literatura chimică s-a păstrat însă expresia "hidroliză a sărurilor", care o diferențiază de alte reacții cu transfer de protoni).

Ca urmare a hidrolizei, echilibrul: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{II}]{\text{I}} \text{H}_3\text{O}^{\oplus} + \text{HO}^{\ominus}$ se va deplasa după sensul I, ca variația concentrațiilor ionilor H₃O[⊕] și HO[⊖] (egale cu 10⁻⁷ mol L⁻¹ în apă pură). În funcție de pH-ul soluției de sare se determină tipul de hidroliză:

pH-ul soluției de sare	Tipul de hidroliză
< 7	acidă, (HA)
> 7	bazică, (HB)
= 7	sarea nu hidrolizează

Tipul de hidroliză poate fi prevăzut prin:

1) cunoașterea tăriei acide a [M(OH₂)_x]^{n⊕} sau a cationului NH₄[⊕] (prin pK_a respectiv K_a) în raport cu tăria anionului A^{m⊖} ca bază (prin pK_b respectiv K_b);

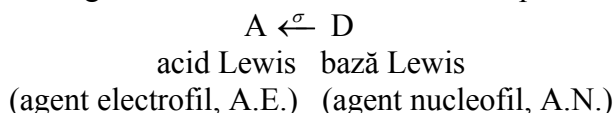
2) stabilirea caracterului acido-bazic al amfolitului - dacă anionul este amfolit-, respectiv dacă este ama (amfolit cu caracter predominant acid) sau amb (amfolit cu caracter predominant bazic).

6. Definiți specia complexă și precizați natura legăturilor chimice care se realizează. Definiți numărul de coordinație al ionului metalic și capacitatea de coordinare a ligandului. Redați relația dintre acești doi parametri.

Specia complexă este formată dintr-un atom sau ion central (generatorul de complex) înconjurat de un anumit număr de liganzi; în speciile complexe, numărul legăturilor formate de un atom este mai mare decât prevede valența obișnuită.

Exemplu: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2\oplus}$ este o specie complexă, un cation complex în care $\text{Ni}^{2\oplus}$ este înconjurat coordinativ de șase liganzi (șase molecule de NH_3).

În speciile complexe se realizează legături σ coordinative donor - acceptor:



Ca *acceptori* pot funcționa *atomi* de metal, de exemplu $\text{Ni}(0)$ în tetracarbonilnichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sau *cationi metalici*, $\text{Ni}(\text{II})$ în hexaaquanichel(II), $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2\oplus}$ - în general, $\text{M}(0)$ sau $\text{M}^{n\oplus}$. Aceștia fiind acizi Lewis, agenți electrofili, oferă orbitali hibridi, vacanți, de egală energie pentru formarea legăturilor. Orbitalii vacanți sunt ocupați de perechi de electroni ce provin de la un *donor*, bază Lewis, agent nucleofil, respectiv *ligand*. Liganzii, particule legate direct de ionul/atomul central formează împreună cu acesta sfera de coordinare - delimitată de obicei prin paranteze pătrate - iar ionii care echilibrează sarcina speciei complexe constituie sfera de ionizare.

Exemplu: $[\text{ML}_m]^{n\oplus} + n\text{A}^{\ominus}$
sfera de coordinare sfera de ionizare

Numărul de coordinație (numărul de coordinare; coordinația), N.C., reprezintă numărul de legături σ coordinative pe care le realizează ionul central simultan cu liganzii.

Capacitatea de coordinare (liganța sau dentarea) a unui ligand, q , reprezintă numărul de atomi donori prin care ligandul se leagă direct de ionul central (numărul de legături σ pe care le poate realiza ligandul cu ionul central).

Între numărul de coordinație, N.C., al unui complex și capacitatea de coordinare, q există relația:

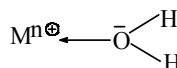
$$\begin{array}{l} \text{N.C.} = m \cdot q \\ (\text{m} - \text{reprezintă numărul de liganzi}) \end{array}$$

7. Clasificarea liganzilor în funcție de capacitatea de coordinare a acestora. Dați exemple.

Capacitatea de coordinare (liganța sau dentarea) a unui ligand, q , reprezintă numărul de atomi donori prin care ligandul se leagă direct de ionul central (numărul de legături σ pe care le poate realiza ligandul cu ionul central).

După valoarea lui q , liganzii se pot clasifica astfel:

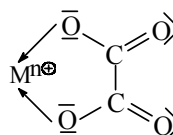
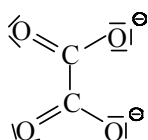
- liganzi monodentați ($q = 1$), se leagă printr-un singur atom donor, formează o singură legătură coordinativă σ , de exemplu:



- liganzi polidentiați ($q \geq 2$; $q = 2$ - liganzi bidentiați; $q = 3$ - liganzi tridentiați etc.), care au capacitatea de a se coordina în două sau mai multe puncte coordinative.

Prin coordonarea acestor liganzi se formează cicluri chelatice (în limba greacă *kele* înseamnă clește).

Exemple: - dianionul oxalat



- etilendiamina (en)

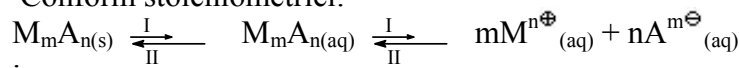


Compusul rezultat se numește complex chelatic sau, simplu, chelat. Ciclurile chelatice pot fi formate din 3, 4, 5, 6, 7 sau 8 atomi, cele mai importante fiind ciclurile penta- și hexaatomice, deoarece acestea prezintă cea mai mare stabilitate, unghiurile dintre legături fiind foarte apropiate de unghiurile de hibridizare ale orbitalilor.

8. Relația dintre produsul de solubilitate (K_s), solubilitatea molară (S_M) și concentrația molară de echilibru a ionilor din soluție. Compararea electroliților puțin solubili (EPS) din punct de vedere a solubilității.

Solubilitatea molară, pe care o vom nota în continuare cu S_M , exprimată în mol L^{-1} , reprezintă numărul de moli de electrolit dizolvați într-un litru de soluție saturată.

Conform stoichiometriei:



sensul I reprezintă fenomenul de dizolvare a precipitatului;

sensul II reprezintă precipitarea electrolitului puțin solubil (EPS)

$$[M^{n\oplus}] = mS_M; [A^{m\ominus}] = nS_M$$

$$K_s = [M^{n\oplus}]^m \cdot [A^{m\ominus}]^n = (mS_M)^m \cdot (nS_M)^n = m^m \cdot n^n \cdot S_M^{m+n}$$

Din ecuația de mai sus rezultă:

$$S_M = \sqrt[m+n]{\frac{K_s (\text{mol/L})^{m+n}}{m^m \cdot n^n}} [\text{mol L}^{-1}]$$

Cunoașterea K_s , respectiv a S_M (solubilitatea unei substanțe într-un solvent, la temperatură constantă, este constantă - legea generală a echilibrului de solubilitate) permite compararea, din punct de vedere al solubilității, electroliților puțin solubili, respectiv:

a) Dacă sumele $m + n$ sunt aceleași (EPS de același tip) compararea se poate face pe baza valorilor K_s : cu cât K_s este mai mare, pK_s mai mic, electrolitul prezintă o solubilitate mai mare.

b) Dacă sumele $m + n$ sunt diferite, compararea se face pe baza solubilității molare, S_M , calculate. Cu cât S_M este mai mare, electrolitul prezintă o solubilitate mai mare.

9. Din ce este constituit un cuplu conjugat redox? Tipuri de cupluri conjugate redox în funcție de implicarea mediului de reacție. Dați exemple.

Cuplurile redox (semireacțiile) sunt sisteme constituite din două specii ale aceluiași atom, respectiv:

- *forma oxidată*, Ox. - specia în care atomul considerat se găsește la un N.O. mai mare (M sau i);

- *forma redusă*, Red. - specia în care atomul se găsește la un N.O. mai mic (m sau i).

Cuplul conjugat redox mai conține:

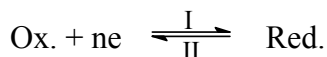
- un anumit număr de electroni: $ne = (p \cdot q)e$ (unde p este numărul de atomi care își modifică N.O.

iar q - numărul de electroni necesari modificării N.O., egal cu

$$\Delta NO = N.O.(Ox.) - N.O.(Red.);$$

- alte specii care asigură trecerea reciprocă între cele două forme (H^{\oplus} , H_2O , HO^{\ominus} , alți anioni).

Într-un cuplu redox în forma cea mai simplă:



I reprezintă sensul procesului de reducere iar II sensul procesului de oxidare.

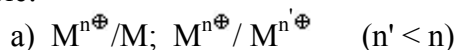
Într-un cuplu redox se respectă bilanțul de sarcini și de atomi (se conservă numărul de sarcini și de atomi) (Ex.: $\text{Fe}^{3\oplus} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2\oplus}$)

Tipuri de cupluri conjugate redox

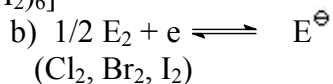
I) Cupluri redox care nu implică participarea ionilor $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ (H^{\oplus}) sau HO^{\ominus}

Sunt de forma: $\text{Ox.} + ne \rightleftharpoons \text{Red.}$ (se reprezintă simbolic: Ox/Red). Cele două specii, Ox. și Red. trebuie să fie stabile în soluție, în același interval de pH, să nu intre în reacție cu $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ sau HO^{\ominus} .

Exemple:



Un cuplu redox ce conține doi cationi metalici la numere de oxidare diferite (ex.: $\text{Fe}^{3\oplus}/\text{Fe}^{2\oplus}$), se poate prezenta, în soluție, ca aquacationi, dacă apa coordnată interacționează chimic: $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3\oplus} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2\oplus}$

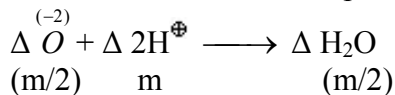
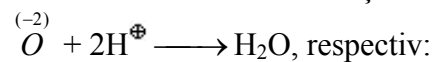


Aceste cupluri sunt independente de pH pe domeniul 0÷7 deoarece, deși E^{\ominus} , ca bază foarte slabă este stabilă pe tot domeniul de pH, E_2 disproporționează redox la $\text{pH} > 7$ (Ex.: $\text{Cl}_2 + 2\text{HO}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Cl}^{\ominus} + \text{ClO}^{\ominus} + \text{H}_2\text{O}$).

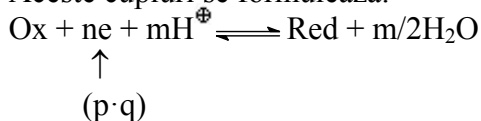
II) Cupluri redox care implică participarea ionilor $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ (H^{\oplus}) - cupluri pentru mediu acid

Sunt numeroase cazuri în care forma Ox. prezintă față de forma Red. un număr mai mare de atomi

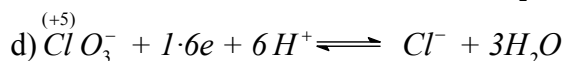
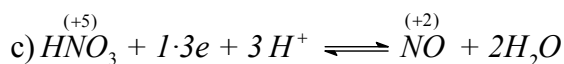
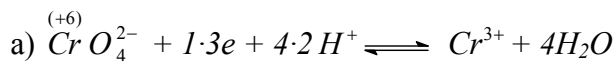
$\text{O}^{(-2)}$, care se consumă conform reacției:



Aceste cupluri se formulează:

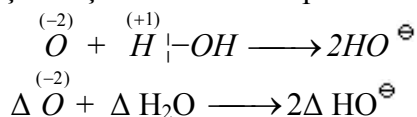


Exemple;



III) Cupluri redox care implică participarea ionilor HO^{\ominus} - cupluri pentru mediu bazic

Dacă forma Ox. conține față de Red. un surplus Δ de atomi $\text{O}^{(-2)}$, acesta se consumă în reacția:



I - disproporționare acido-bazică

II - amfoterizare, neutralizare

Tipul de hidroliză - este dat de caracterul amfolitului (amfolit cu caracter predominant acid sau amfolit cu caracter predominant bazic).

$pK_{b1} > pK_{a2} \Rightarrow K_{b1} < K_{a2} \Rightarrow H_2PO_4^{\ominus}$ este amfolit cu caracter predominant acid.

$[HO^{\ominus}]_{(a)} < [H_3O^{\oplus}]_{(b)} \Rightarrow$ pH-ul soluției < 7

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} (2,12 + 7,21);$$

$pH = 4,66 \Rightarrow NaH_2PO_{4(s)}$ prezintă hidroliză acidă.

2. Să se calculeze pH-ul unei soluții saturate de hidroxid de magneziu. Produsul de solubilitate al hidroxidului de magneziu este $K_s = 6 \cdot 10^{-12} \text{ (mol}^3 \text{ L}^{-3}\text{)}$.



$$K_s = [Mg^{2+}][HO^{\ominus}]^2$$

$$[Mg^{2+}] = 1/2[HO^{\ominus}]$$

$$K_s = 1/2[HO^{\ominus}]^3 \Rightarrow [HO^{\ominus}] = \sqrt[3]{2K_s} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

$$pOH = -\lg[HO^{\ominus}] = 3,64$$

$$pH = 14 - 3,64 = 10,36$$

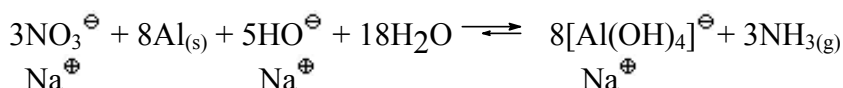
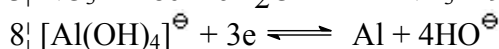
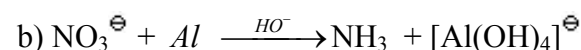
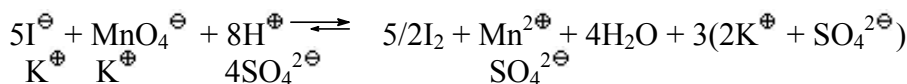
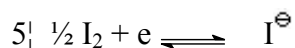
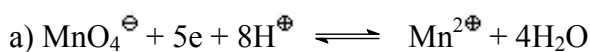
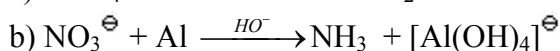
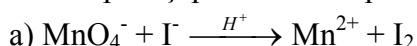
3. Să se compare, din punct de vedere al solubilității, $AgCl$ ($K_s = 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) și MgF_2 ($K_s = 6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$).

$$S_M(AgCl) = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

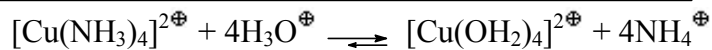
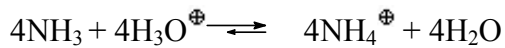
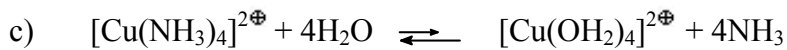
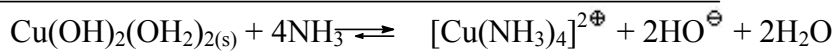
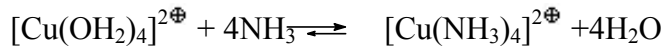
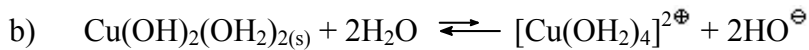
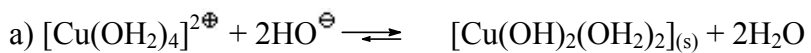
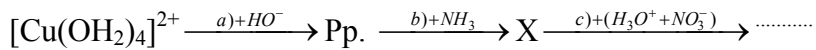
$$S_M(MgF_2) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-9}}{2^2}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$S_M(MgF_2) > S_M(AgCl)$, MgF_2 prezintă o solubilitate mai mare decât $AgCl$ (ambii electroliți fiind puțin solubili).

4. Completați pe bază de cupluri redox următoarele ecuații chimice:



5. Prin ecuații chimice (echilibre) să se completeze schema de reacții:



CHIMIE FIZICA

Subiecte teoretice:

1. Enunțați metodele de calcul a entalpiei standard de reacție din date termodinamice tabelate, definiți datele termodinamice sursă și explicați relațiile de calcul.
2. Scrieți ecuațiile care descriu dependența de temperatură a efectelor termice ale proceselor.
3. Scrieți relațiile care descriu variația de entropie ca și criteriu de echilibru și de spontaneitate (ireversibilitate) a proceselor termodinamice. Discutați relațiile.
4. Enunțați postulatul lui Planck și teorema Nernst a căldurii.
5. Scrieți ecuația dependenței entropiei proceselor de temperatură.
6. Scrieți ecuațiile izotermei de reacție van't Hoff în forma generală. Explicați influența compoziției momentane a amestecului de reacție asupra sensului spontan de desfășurare a procesului.
7. Să se enunțe principiul distilării.
8. Ce este un amestec azeotrop binar și care sunt caracteristicile sale.
9. Care sunt componentii care se pot separa prin distilare dintr-un amestec binar ce formează azeotrop cu temperatură minimă de fierbere și unde anume, într-o coloană de distilare.
10. Să se caracterizeze un amestec de compoziție eutectică.

Aplicații de calcul (probleme):

P1. Un volum de 750 L gaz perfect aflat la temperatura de 420°C și presiune $P = 1,5 \cdot 10^5$ Pa suferă următoarele transformări termodinamice:

- a) Destindere izoterm-reversibilă de la volumul inițial până la un volum de 3 ori mai mare, la temperatura de 420°C.
- b) Încălzire izobară de la temperatura inițială de 420°C până la 670°C.

Să se calculeze Q, W, ΔU și ΔH , asociate transformărilor termodinamice de la punctul a și b.
Se cunosc:

$$C_{p,m} = 33,64 \text{ J/mol K}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

P2. Într-o reacție chimică rezultă 800 L gaz perfect, la temperatura de 250°C și presiunea $P = 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Gazul suferă următoarele transformări termodinamice:

- a) Comprimare izoterm-reversibilă de la presiunea inițială până la o presiune de 3 ori mai mare, la temperatura de 250°C.
- b) Încălzire izocoră de la temperatura inițială de 250°C până la 500°C.

Să se calculeze Q, W, ΔU și ΔH asociate transformărilor termodinamice de la punctul a și b.
Se cunosc:

$$C_{p,m} = 42,15 \text{ J/mol K}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

P3. Pentru reacția în fază gazoasă de mai jos se cunosc următoarele date termodinamice:



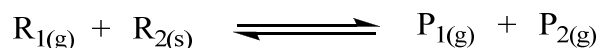
$$\Delta_r H_{298}^\circ = 95200 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 181,65 \text{ J/K}$$

$$\Delta_r C_p = -4,6 \text{ J/K}$$

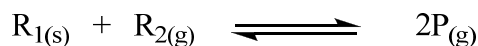
Să se calculeze valoarea constantei de echilibru K_{P/P^0} , randamentul de conversie și randamentele de reacție, la temperatura de 500 K și presiunea $P = 0,1 P^0 = 0,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Se cunoaște: $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

P4. Pentru reacția de mai jos se cunoaște valoarea constantei de echilibru K_{P/P^0} la temperatura de 1000 K, $K_{P/P^0} = 1,24$, precum și valoarea entalpiei de reacție la 1000 K, $\Delta_r H_{1000}^\circ = 179,4 \text{ kJ}$



- a. Care va fi sensul procesului la 1000 K și $P = 2P^0 = 2 \cdot 10^5$ Pa, dacă se pleacă de la un amestec inițial care conține: 30 moli R_1 , 30 moli R_2 , 20 moli P_1 , 20 moli P_2 și 30 moli de gaz inert?
- b. Să se discute influența temperaturii, presiunii și a gazului inert asupra echilibrului.
Se cunoaște $R = 8,314$ J/mol K

P5. Pentru reacția în fază gazoasă de mai jos, se cunoaște valoarea constantei de echilibru la temperatura de 650K, $K_{P/P^0} = 0,42$, precum și valoarea entalpiei de reacție la 650 K, $\Delta_r H_{650}^0 = 60150$ J



- a. Calculați presiunea la care, la 650 K, randamentul de conversie devine 96 %;
- b. Calculați valoarea constantei de echilibru K_{P/P^0} la temperatura de 700 K, dacă se consideră entalpia de reacție constantă pe intervalul [650, 700]K și egală cu $\Delta_r H_{650}^0$

REZOLVĂRI SUBIECTE TEORETICE:

1. Entalpia standard de reacție poate fi calculată utilizând următoarele tipuri de date termodinamice tabelate:

- a. Entalpii standard de formare a combinațiilor chimice, $\Delta_f H_{298}^\circ$. Entalpia standard de formare a unei combinații chimice reprezintă efectul termic asociat reacției în care un mol din combinația respectivă se formează din elementele sale componente, aflate în forma lor stabilă în condiții standard: $T = 298\text{ K}$ și $P = P^\circ = 1\text{ bar}$.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[\sum_i \nu_i (\Delta_f H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Produs}} - \left[\sum_i \nu_i (\Delta_f H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Reactanți}}$$

- b. Entalpii standard de ardere (combustie) a combinațiilor chimice, $\Delta_a H_{298}^\circ$. Entalpia standard de ardere a unei combinații reprezintă efectul termic asociat reacției de ardere a unui mol din combinația respectivă, în oxigen, până la produșii finali de ardere, în condiții standard: $T = 298\text{ K}$ și $P = P^\circ = 1\text{ bar}$.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[\sum_i \nu_i (\Delta_a H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Reactanți}} - \left[\sum_i \nu_i (\Delta_a H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Produs}}$$

- c. Entalpii standard de disociere a legăturilor chimice chimice, $\Delta_{dis} H_{298}^\circ$. Entalpia standard de disociere a unei legături reprezintă valoarea medie a efectului termic asociat ruperii unei legături chimice date, dintr-un mol din combinația respectivă, în condiții standard: $T = 298\text{ K}$ și $P = P^\circ = 1\text{ bar}$.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[\sum_i \nu_i (\Delta_{dis} H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Reactanți}} - \left[\sum_i \nu_i (\Delta_{dis} H_{298}^\circ)_i \right]_{\text{Produs}}$$

- d. Entalpii standard ale unor reacții chimice. Această metodă de calcul a entalpiei de reacție este o aplicație directă a legii lui Hess, care arată că analog cu ecuațiile reacțiilor chimice, se pot efectua operații algebrice și cu efectele termice ale acestora. Astfel, cunoscând entalpiile unor reacții în care sunt implicați reactanții și produșii reacției a cărei entalpie urmează să fie calculată, prin înmulțire cu coeficienți corespunzători aleși și însumare algebrică a ecuațiilor și entalpiilor respective, se poate obține efectul termic al reacției studiate.

2. Dependența de temperatură a efectelor termice ale proceselor este descrisă de ecuațiile Kirchhoff:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P dT$$

$$\Delta_r U_{T_2}^\circ = \Delta_r U_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT$$

Utilizând ecuațiile Kirchhoff se pot calcula efectele termice ale reacțiilor chimice la o temperatură T_2 cunoscând valorile acestora la temperatura T_1 și variația capacităților calorice $\Delta_r C_P$ și $\Delta_r C_V$ pe intervalul de temperatură $[T_1, T_2]$.

3. Pentru un proces desfășurat într-un sistem termodinamic izolat:

$$dS \geq 0$$

$$\Delta S \geq 0$$

Relațiile au un caracter dual: egalitățile se referă la procesele reversibile, de echilibru, iar inegalitățile se referă la procesele ireversibile, spontane. Ele arată că într-un sistem termodinamic izolat, variația de entropie este o măsură a ireversibilității sau spontaneității proceselor termodinamice. Procesele ireversibile conduc întotdeauna la creșterea entropiei în sistemul termodinamic izolat. Cu cât variația de entropie asociată procesului este mai mare, respectiv

entropia stării finale este mai ridicată decât cea a stării inițiale, cu atât este mai mare probabilitatea de evoluție a sistemului spre starea finală.

Deoarece procesele din natură tind spre atingerea unei stări de echilibru, atunci când procesul ireversibil a dus sistemul în starea finală, entropia sistemului a atins valoarea maximă în condițiile date, variația ei este nulă (entropia sistemului rămâne constantă), ceea ce denotă instalarea stării de echilibru termodinamic.

4. Planck postulează că: „toate substanțele pure, perfect cristaline, aflate în starea lor stabilă la 0 K au entropia absolută identică și egală cu zero”.

$$S_0 = 0$$

Teorema Nernst a căldurii precizează că: „variația de entropie care însoțește orice transformare fizică sau chimică tinde spre zero atunci când temperatura absolută tinde să se anuleze.”

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ când } T \rightarrow 0$$

5. Dependența de temperatură a entropiei proceselor este descrisă de relația:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

6. Izoterma de reacție van't Hoff în forma generală poate fi scrisă sub una din formele:

$$(\Delta_r G)_{T,P} = (\Delta_r G^0)_{T,P} + RT \ln \prod (a_i)^{v_i}$$

$$(\Delta_r G)_{T,P} = -RT \ln K_a + RT \ln \prod (a_i)^{v_i}$$

$$(\Delta_r G)_{T,P} = -RT \ln \prod (a_i)_{echil}^{v_i} + RT \ln \prod (a_i)^{v_i} \quad (\Delta_r G)_{T,P} = RT \ln \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{K_a} = RT \ln \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{\prod (a_i)_{echil}^{v_i}}$$

Termenul $\prod (a_i)^{v_i}$, conține activitățile produșilor de reacție și respectiv ale reactanților, activități diferite de cele corespunzătoare stării de echilibru și este denumit **raport momentan de reacție**. El determină dependența entalpiei libere de reacție de compoziția sistemului reactant (exprimată prin activitățile componentelor).

Semnul variației de entalpie liberă asociată unei reacții chimice, $(\Delta_r G)_{T,P}$, este determinat de raportul de sub logaritm fiind posibile trei cazuri:

a. $\prod (a_i)^{v_i} > K_a \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{K_a} > 1 \Rightarrow \Delta_r G > 0$

$$\prod (a_i)^{v_i} > \prod (a_i)_{echil}^{v_i} \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{\prod (a_i)_{echil}^{v_i}} > 1 \Rightarrow \Delta_r G > 0$$

Sensul spontan al procesului: ←

b. $\prod (a_i)^{v_i} < K_a \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{K_a} < 1 \Rightarrow \Delta_r G < 0$

$$\prod (a_i)^{v_i} < \prod (a_i)_{echil}^{v_i} \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{\prod (a_i)_{echil}^{v_i}} < 1 \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

Sensul spontan al procesului: →

c. $\prod (a_i)^{v_i} = K_a \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{K_a} = 1 \Rightarrow \Delta_r G = 0$

$$\prod (a_i)^{v_i} = \prod (a_i)_{echil}^{v_i} \Rightarrow \frac{\prod (a_i)^{v_i}}{\prod (a_i)_{echil}^{v_i}} = 1 \Rightarrow \Delta_r G = 0$$

Sistemul se află în starea de echilibru termodinamic.

7. Principiul distilării se bazează pe observația demonstrată matematic și pe diagramele P-x-y, T-x-y și y-x conform căreia, vaporii sunt întotdeauna mai bogați în componentul mai volatil comparativ cu lichidul cu care se găsesc în echilibru. Pe baza acestei observații este posibilă separarea celor 2

- componenți dintr-un amestec, până la un anumit grad de puritate, printr-un număr suficient de operațiuni repetate de vaporizare-condensare. Acest proces poartă numele de distilare.
8. Un amestec azeotrop binar este un amestec de doi componenți în stare lichidă și prezintă următoarele caracteristici:
 - Fierbe la o temperatură fixă, bine determinată și nu pe un interval de temperatură ca în cazul soluțiilor cu compoziție diferită de cea a azeotropului.
 - Prin fierberea unui amestec azeotrop se formează vapori ce prezintă aceeași compoziție cu cea a fazei lichide din care provin.
 - Prin distilarea unui amestec azeotrop nu pot fi separați cei doi componenți în stare pură.
 9. Dintr-un amestec binar ce formează azeotrop cu temperatură minimă de fierbere se pot separa prin distilare: amestecul azeotrop, la vârful coloanei de distilare și componentul în exces față de compoziția azeotropului, la baza coloanei de distilare.
 10. Un amestec de compoziție eutectică prezintă următoarele caracteristici:
 - Se solidifică (topește) la o temperatură unică, perfect determinată (temperatura eutectică) și nu pe un interval de temperatură ca în cazul oricărei soluții de compoziție diferită de cea a eutecticului.
 - Temperatura corespunzătoare transformării de fază a unui amestec eutectic este mai mică decât cea a oricăruia dintre componenții care îl alcătuiesc. Rezultă că temperatura eutectică este temperatura cea mai scăzută la care în sistem mai poate exista fază lichidă în echilibru cu faze solide.
 - Din soluția de compoziție eutectică se separă prin solidificare cristale din ambii componenți.

REZOLVARI APLICAȚII NUMERICE

P1.

$$V = 750L = 0,75m^3 ; P = 1,5 \cdot 10^5 N / m^2 ; T = 420 + 273 = 693K$$

$$PV = \nu RT \quad ; \quad \nu = \frac{PV}{RT} = \frac{1,5 \cdot 10^5 \cdot 0,75}{8,314 \cdot 693} = 19,53 \text{ moli}$$

$$a. \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0 \quad ; \quad \Delta U = 0$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad ; \quad \Delta H = 0$$

$$\Delta U = Q + W \quad W = -Q = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -19,53 \cdot 8,314 \cdot 693 \ln \frac{3 \cdot 0,75}{0,75} = -123620,34 \text{ J}$$

$$b. \quad W = -P\Delta V = -\nu R\Delta T = -19,53 \cdot 8,314(943 - 693) = -40593,1 \text{ J}$$

$$Q_P = \Delta H = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 19,53 \int_{693}^{943} 33,64 dT = 19,53 \cdot 33,64(943 - 693) = 164247,6 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 164247,6 - 40593,1 = 123654,2 \text{ J}$$

P2.

$$V = 800L = 0,8m^3 ; \quad T = 250 + 273 = 523K$$

$$PV = \nu RT \quad ; \quad \nu = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 0,8}{8,314 \cdot 523} = 18,40 \text{ moli}$$

$$a) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0 \quad ; \quad \Delta U = 0$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 ; \Delta H = 0$$

$$\Delta U = Q + W \quad W = -Q = -\nu RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -18,40 \cdot 8,314 \cdot 523 \ln \frac{1 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^5} = 87897 \text{ J}$$

b) $W = -P\Delta V = 0 \text{ J}$

$$C_V = C_P - R = 42,15 - 8,314 = 33,836 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$$

$$Q_V = \Delta U = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = 18,40 \int_{523}^{773} 33,836 dT = 18,40 \cdot 33,836 (773 - 523) = 155645,6 \text{ J}$$

$$\Delta H = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = 18,40 \int_{523}^{773} 42,15 dT = 18,40 \cdot 42,15 (773 - 523) = 193890 \text{ J}$$

P3.

$$\Delta_r H_{500}^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^{500} \Delta_r C_P dT = 95200 + \int_{298}^{500} -4,6 dT = 95200 - 4,6(500 - 298) = 94270,8 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_{500}^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^{500} \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = 181,65 + \int_{298}^{500} \frac{-4,6}{T} dT = 181,65 - 4,6 \ln \frac{500}{298} = 179,27 \text{ J / K}$$

$$\Delta_r G_{500}^o = \Delta_r H_{500}^o - T \Delta_r S_{500}^o = 94270,8 - 500 \cdot 179,27 = 4635,8 \text{ J}$$

$$\Delta_r G_{500}^o = -RT \ln K_{P/P^o} \quad K_{P/P^o} = e^{\frac{\Delta_r G_{500}^o}{RT}} = e^{\frac{4635,8}{8,314 \cdot 500}} = 0,328$$

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_2$$

Număr de moli	$R(g)$	$P_1(g)$	$P_2(g)$	Total
inițial	1	0	0	1
transformați	α	0	0	α
la echilibru	$1-\alpha$	α	α	$\sum n_e = 1 + \alpha$

$$\Delta \nu = 1 + 1 - 1 = 1$$

$$K_{P/P^o} = K_n \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\Delta \nu} = K_n \left(\frac{0,1P^o}{P^o} \right)^1 = K_n \frac{0,1}{1+\alpha} \quad K_n = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_{P/P^o} = \frac{0,1\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha^2} ; 0,328 = \frac{0,1\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \text{și rezultă } \alpha = 0,875$$

$$\eta_{C(R)} = \frac{\alpha}{1} \cdot 100 = 0,875 \cdot 100 = 87,5\%$$

$$\eta_{r(R)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 100 = \frac{1-0,875}{1+0,875} \cdot 100 = 6,67\%$$

$$\eta_{r(P_1)} = \eta_{r(P_2)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot 100 = \frac{0,875}{1+0,875} \cdot 100 = 46,67\%$$

P4. a.

$$\Delta_r G_{1000}^o = -RT \ln K_{P/P^o} = -8,314 \cdot 1000 \ln 1,24 = 1788,44 \text{ J}$$

$$\Delta_r G_{1000} = \Delta_r G_{1000}^o + RT \ln \frac{\frac{P_{P_1}}{P^o} \cdot \frac{P_{P_2}}{P^o}}{\frac{P_{R_1}}{P^o}}$$


$$P_i = x_i P \quad x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$$

$$P_{R_1} = \frac{20}{100} \cdot 2P^o = 0,4P^o$$

$$P_{P_2} = \frac{20}{100} \cdot 2P^o = 0,4P^o$$

$$P_{R_1} = \frac{30}{100} \cdot 2P^o = 0,6P^o$$

$$\Delta_r G_{1000} = 1788,44 + 8,314 \cdot 1000 \ln \frac{0,4 \cdot 0,4}{0,6} = -9.200,64 J$$

Deoarece $\Delta_r G_{1000} < 0$, sensul de desfășurare al procesului va fi de la reactanți spre produși de reacție. 

b.

Influența temperaturii

$$\left(\frac{\partial \ln K_{P/P^o}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H_T^o}{RT^2}$$

Deoarece $\Delta_r H_{1000}^o > 0$, rezultă că $\left(\frac{\partial \ln K_{P/P^o}}{\partial T} \right)_P > 0$ și funcția $\ln K_{P/P^o} = f(T)$ este crescătoare. La creșterea temperaturii, valoarea constantei de echilibru K_{P/P^o} va crește, gradul de transformare α va crește, iar randamentul de conversie η , va crește și el.

Influența presiunii

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \nu}{P}$$

$$\Delta \nu = 1 + 1 - 1 = 1$$

Deoarece $\Delta \nu > 0$, rezultă că $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P} \right)_T < 0$ și funcția $\ln K_X = f(P)$ este descrescătoare. La creșterea presiunii, valoarea constantei de echilibru K_X va scădea, gradul de transformare α va scădea, iar randamentul de conversie η , va scădea și el. Constanta de echilibru K_{P/P^o} nu depinde de presiune.

Influența gazului inert

$$K_n = K_{P/P^o} \left(\frac{\sum (n_e + n_o)}{P} \right)^{\Delta \nu} \frac{P^o}{P^o}$$

Deoarece $\Delta \nu > 0$, rezultă că la creșterea numărului de moli de gaz inert, n_o , valoarea constantei de echilibru K_n va crește, gradul de transformare α va crește, iar randamentul de conversie η , va crește și el. Constanta de echilibru K_{P/P^o} nu depinde de gazul inert.

P5.

a.

Număr de moli	$R_1(s)$	$R_2(g)$	$P(g)$	Total
inițial		1	0	1
transformați		α	0	α
la echilibru		$1-\alpha$	2α	$\sum n_e = 1 + \alpha$

$$\Delta \nu = 2 - 1 = 1$$

$$K_{P/P^0} = K_n \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta \nu} \sum n_e \quad ; \quad K_n = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}$$

Deoarece $\eta_c = 96\%$, rezultă $\alpha = 0,96$

$$K_n = \frac{4 \cdot 0,96^2}{1 - 0,96} = 92,16 \text{ moli}$$

$$0,42 = 92,16 \cdot \frac{1}{1 + 0,96} \cdot \frac{P}{P^0} \quad P = 0,0089 \cdot P^0 = 0,0089 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

b.

$$\ln(K_{P/P^0})_{700} = \ln(K_{P/P^0})_{650} + \frac{\Delta_r H_{650}^0}{R} \cdot \frac{700 - 650}{700 \cdot 650}$$

$$\ln(K_{P/P^0})_{700} = \ln 0,42 + \frac{60150}{8,314} \cdot \frac{700 - 650}{700 \cdot 650} = -0,065$$

$$(K_{P/P^0})_{700} = e^{-0,065} = 0,937$$

CHIMIE ORGANICA

Subiectul 1:

Formulele compușilor organici: formule procentuale, formule brute, formule moleculare, (definiții);

Formulele compușilor organici se obțin prin analiza elementară calitativă și cantitativă și prin analiză chimică funcțională și mai ales prin analiza prin metode spectroscopice (spectroscopie moleculară UV-VIZ, IR, spectrometrie RMN, spectrometrie de masă și difracție de raze X pe monocristale).

Formula (compoziția) procentuală se obține prin analiza elementară cantitativă; formula procentuală reprezintă cantitatea (exprimată în unități de masă, grame) din fiecare element conținut în moleculă în 100 de grame de substanță.

Formula brută rezultă din formula procentuală; reprezintă raportul elementelor din moleculă (normat la cifre reale întregi). Formula brută se obține prin calculul numărului de atomi-gram din fiecare element conținut în 100g de substanță (prin împărțirea procentului la masa atomică a elementului) și apoi normarea acestor numere de atomi-gram prin împărțirea fiecăruia la numărul cel mai mic.

Formula moleculară reprezintă tipul și numărul atomilor din moleculă; se determină din formula brută și din masa moleculară determinată experimental.

Subiectul 2:

Formule de constituție (definiție, exemple)

Formula de constituție reprezintă felul, numărul și modul de legare al atomilor din moleculă; modul de legare al atomilor din moleculă depinde de următoarele postulate ale “teoriei structurii compușilor organici”:

- valența atomilor din moleculă: C – 4 ; H – 1; O – 2 ; Halogeni – 1 ; N – variabil 3,5; etc;
- posibilitatea formării legăturilor C – C și formarea de catene de atomi de carbon (liniare, ramificate, ciclice, numai cu legături simple, sau și cu legături duble sau triple);
- posibilitatea izomerilor de constituție, care sunt compuși cu aceeași formulă moleculară dar cu constituție și proprietăți diferite.

Subiectul 3:

Efecte electronice în compușii organici (definiții, clasificare, exemple).

Efectele electronice sunt o reprezentare calitativă a influenței legăturilor covalente polare (efectul inductiv I) și a conjugării, care poate să apară în moleculele cu electroni π sau p despărțiți de o singură legătură simplă (efectul mezomer M).

Clasificare:

- efectul inductiv I înseamnă deplasarea electronilor din legături σ și π sub influența unor legături polare (de exemplu o legătură C – Cl sau o legătură C – Li);
- efectul mezomer M, înseamnă deplasarea unor electroni π sau p ca urmare a conjugării; efectul mezomer se exprimă prin structuri limită.

Ambele tipuri de efecte se clasifică în:

- efect inductiv sau mezomer respingător de electroni, care micșorează densitatea de electroni la atomul sau grupa care îl exercită (efect + I sau + M);
- efect inductiv sau mezomer atrăgător de electroni, care mărește densitatea de electroni la atomul sau grupa care îl exercită (efect – I sau – M).

Subiectul 4:

Izomeria de configurație, definiție clasificare.

Izomeria de configurație este tipul de izomerie în care izomerii au aceeași formulă moleculară și de constituție și care diferă prin așezarea spațială a atomilor în moleculă (configurație).

Clasificare:

- izomeria optică (enantiomeria) în care apar doi izomeri optici (enantiomeri) ale căror configurații sunt imagini de oglindire nesuperpozabile chirale; astfel de izomeri apar atunci când în moleculă există: un centru de chiralitate (atom de carbon asimetric), o axă de chiralitate, un plan de chiralitate sau atomii sunt așezați pe o elice dreaptă sau stânga;

- diastereoizomeria optică în care apar mai mulți (2^n) izomeri de configurație atunci când în moleculă sunt mai multe elemente de chiralitate (n);

- diastereoizomeria cis-trans în care apar mai mulți izomeri de configurație (2^n) datorită prezenței în moleculă a unui număr de (n) elemente de structură rigide: duble legături sau cicluri (despărțite prin legături simple), care sunt substituie la fiecare capăt cu grupe diferite;

Subiectul 5:

Hidrocarburi: definiție, clasificare.

Hidrocarburi sunt combinații ale carbonului cu hidrogenul care conțin catene de atomi de carbon legați prin legături simple, duble, triple sau ciclice.

Clasificare:

- alcani: hidrocarburi care au numai legături simple, cu catenă aciclică liniară sau ramificată; sunt hidrocarburi saturate cu formula moleculară generală C_nH_{2n+2} ;

- cicloalcani: hidrocarburi care au numai legături simple, cu catenă ciclică formată din cel puțin trei atomi de carbon; sunt hidrocarburi saturate ciclice cu formula generală (pentru cele cu un singur ciclu) C_nH_{2n} ;

- alchene: hidrocarburi care au una sau mai multe legături duble în moleculă, cu catenă liniară, ramificată sau ciclică; sunt hidrocarburi nesaturate cu formula generală (pentru cele aciclice cu o singură legătură dublă) C_nH_{2n} .

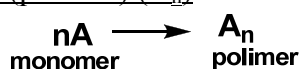
- alchine (acetilene): hidrocarburi care au una sau mai multe legături triple în moleculă; sunt hidrocarburi nesaturate cu formula generală (pentru o singură legătură triplă) C_nH_{2n-2} .

- arine (hidrocarburi aromatice): sunt hidrocarburi care conțin o catenă ciclică cu legături duble conjugate continuu (de exemplu o catenă ciclică de 6 atomi de carbon cu trei duble legături conjugate, denumit și nucleul benzenic C_6H_6); hidrocarburi aromatice prezintă o serie de proprietăți specifice denumite caracter aromatic; formula generală (pentru arinele care au un singur nucleu benzenic) C_nH_{2n-6} .

Subiectul 6:

Reacții de polimerizare ale hidrocarburilor nesaturate (definiție, exemple)

Reacțiile de polimerizare sunt reacții de adiție repetată (poliadiție) a unui număr de n molecule dintr-un compus nesaturat (A) cu legături duble sau triple (monomer); în urma reacțiilor de poliadiție se obține un compus macromolecular (polimer) (A_n):



În aceste reacții molecula nesaturată A este monomerul, n este gradul de polimerizare și produsul A_n este polimerul (un amestec de molecule macromoleculare cu grade de polimerizare diferite);

Exemplu: polimerizarea propenei:



Subiectul 7:

Compuși cu grupe funcționale eterogene monovalente (definiție, clasificare)

Grupele funcționale eterogene sunt atomi sau grupe de atomi care conțin și alte elemente înafară de C și H (halogeni, oxigen, sulf, azot, fosfor, siliciu, bor sau metale) și care sunt legați de un radical de hidrocarbură (saturată, nesaturată, ciclică); o grupă funcțională determină anumite proprietăți specifice (funcție chimică) tuturor compușilor care o conțin.

Grupele funcționale monovalente înlocuiesc un singur atom de hidrogen de la un atom de carbon din hidrocarbura care formează radicalul.

Clasificare:

În funcție de natura heteroatomului și grupa din sistemul periodic (*câteva exemple*):

- derivați halogenați care au un atom de halogen (F, Cl, Br, I) legat de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – Hal) ;
- derivați hidroxilici care au un atom de oxigen dintr-o grupă – OH legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – OH); în funcție de natura atomului de carbon se clasifică:
 - alcooli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat sp^3 ;
 - enoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2 ;
 - fenoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon aromatic;
- derivați cu grupe funcționale monovalente cu azot; pot să fie de mai multe tipuri: amine (R-NH₂, R₂NH, R₃N), săruri cuaternare de amoniu (R₄N⁺X⁻), nitroderivați (R-NO₂), nitrozoderivați (R-NO), hidrazine (R-NH-NH₂), săruri de diazoniu aromatice (Ar-N₂⁺X⁻), etc.
- derivați organo-metalici sunt compuși care au un atom de metal (Li, Na, Mg, Ca, Al, Pb, Pt, etc.) legat monovalent de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură.

Subiectul 8:

Derivați hidroxilici (clasificare, exemple, caracterul acid)

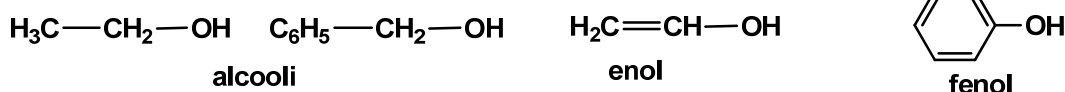
Derivații hidroxilici sunt compuși cu grupa funcțională monovalentă cu oxigen (- OH) legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură;

Clasificare:

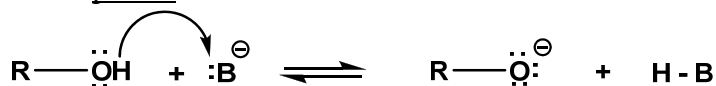
În funcție de natura atomului de carbon se clasifică:

- alcooli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat sp^3 ;
- enoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2 ;
- fenoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon aromatic hibridizat sp^2);

Exemple:



Caracterul acid al compușilor hidroxilici este determinat de posibilitatea cedării atomului de hidrogen din grupa –OH sub formă de proton unei baze:

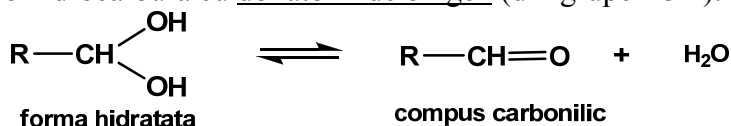


Datorită efectului inductiv +I al grupelor alchil, alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa; fenolii, din cauza efectului mezomer +M al grupei –OH sunt acizi mai tari decât apa.

Subiectul 9:

Compuși cu grupa funcțională bivalentă (definiție, clasificare, reacții de adiție)

Grupa funcțională bivalentă este formată prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon dintr-o hidrocarbură cu doi atomi de oxigen (din grupe –OH):

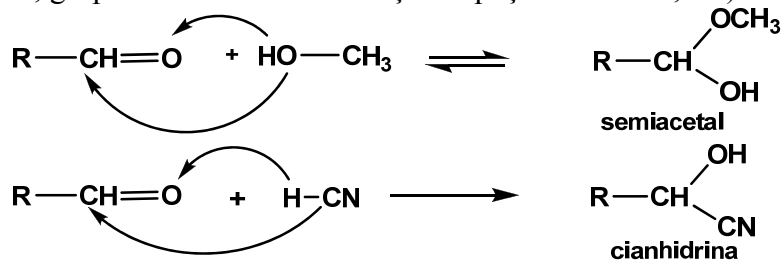


Clasificare:

În funcție de radicalii legați de atomul de carbon carbonilic (C=O) se clasifică în:

- formaldehidă, CH₂=O, cu doi atomi de hidrogen legați de grupa C=O;
- aldehide, R – CH=O, cu un atom de hidrogen și un radical de hidrocarbură legați de grupa C=O;
- cetone, R₂C=O, cu doi radicali identici sau diferiți legați de grupa C=O.

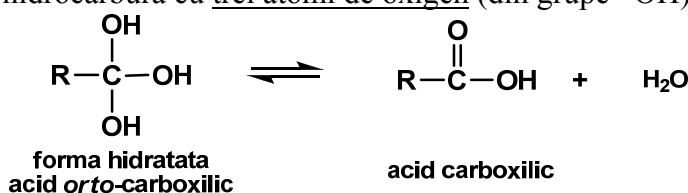
Reacțiile de adăuție sunt caracteristice compușilor nesaturați (alchene, alchine, compuși carbonilici). La compușii carbonilici au loc mai ales adăuții nucleofile cu reactanți nucleofili (apa, alcoolii, HCN, compuși organo-metalici, grupe metilen-actiue din alți compuși carbonilici, etc):



Subiectul 10:

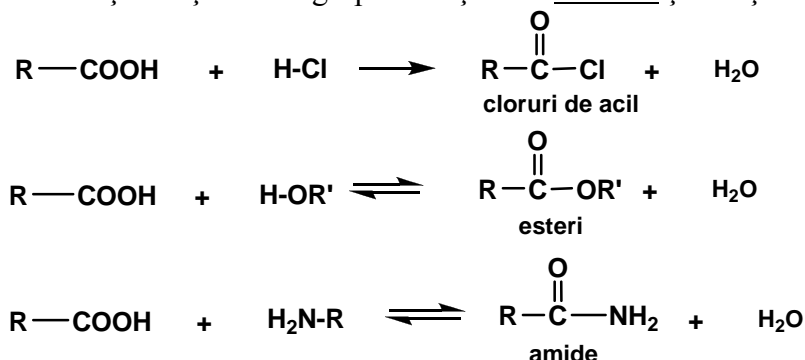
Compuși cu grupă funcțională trivalentă (definiție, derivați funcționali).

Grupa funcțională trivalentă este formată prin înlocuirea a trei atomi de hidrogen de la același atom de carbon dintr-o hidrocarbură cu trei atomi de oxigen (din grupe -OH):



Derivații funcționali sunt compuși, derivați din grupe funcționale cu oxigen care se obțin (real sau ipotetic) printr-o reacție de eliminare de apă dintre grupa funcțională și o altă moleculă (anorganică sau organică); printr-o reacție cu apa (hidroliză) derivații funcționali formează compușii din care provin.

Exemple de derivați funcționali ai grupei funcționale carboxil și reacția reală sau ipotetică de formare:



Aplicații

Subiectul 1:

Prin analiza elementară cantitativă pentru o substanță organică lichidă se obține un conținut procentual de:

38,71% C; 9,6800% H și 51,61% O

masa moleculară medie (determinată experimental) este de 62D;

Calculați: formula brută și formula moleculară.

Rezolvare:

Formula brută a compusului de mai sus se obține astfel:

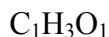
- numărul de atomi-gram din fiecare element în 100g:

C: $38,71/12=3,2258$ H: $9,6800/1=9,6800$ O: $51,61/16=3,2256$

- obținerea formulei brute prin împărțirea la numărul cel mai mic de atomi-gram (3,2256):

C: $3,2258/3,2256=1,0006$ H: $9,6800/3,2256=3,0010$ O: $3,2256/3,2256=1,0000$

Formula brută (raportul atomilor din moleculă, exprimat în numere întregi):

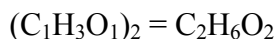


Masa calculată din formula brută este:

$\text{C}_1\text{H}_3\text{O}_1$: $12*1+1*3+16*1=31\text{D}$

Raportul dintre masa moleculară și masa formulei brute este: $62/31=2$;

Formula moleculară va fi:

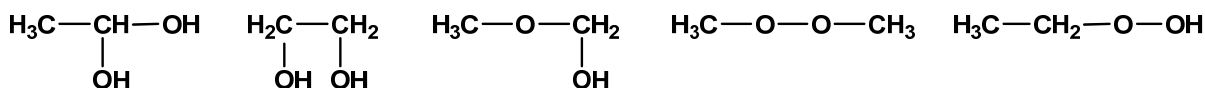


Subiectul 2:

Scieți toate formulele de constituție posibile pentru compusul de mai sus, cu formula moleculară $C_2H_6O_2$

Rezolvare:

Compusul cu formula moleculară $C_2H_6O_2$ poate prezenta următoarele formule de constituție:

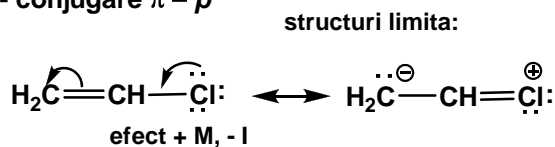
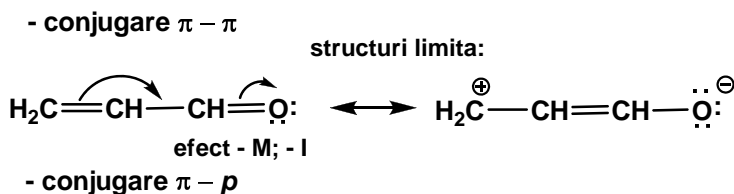


Subiectul 3:

Care sunt efectele electronice (inductiv și mezomer) ale grupelor subiniate din următorii compuși?

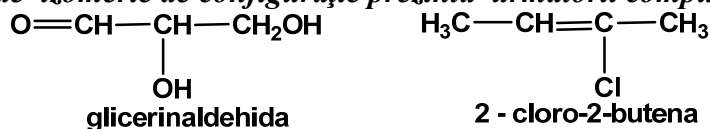


Rezolvare:



Subiectul 4:

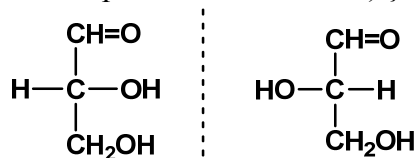
Ce tip de izomerie de configurație prezintă următorii compuși:



Reprezentați izomerii posibili prin formule perspective sau proiective și denumiți izomerii (prin convenția D/L, R/S sau E/Z).

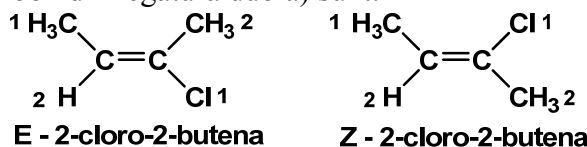
Rezolvare:

Glicerinaldehida are un atom de carbon asimetric și prezintă izomerie optică (enantiomerie); Cei doi enantiomeri (formule proiective E. Fischer) și denumirile (după convenția D/L) sunt:



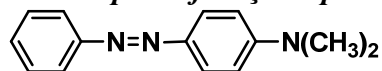
D-(+)-glicerinaldehida L-(-)-glicerinaldehida

2-cloro-2-butena prezintă un element de structură rigid (dubla legătură) și prezintă diastereoizomerie cis-trans. Cei doi izomeri și denumirile lor prin convenția E/Z (se indică și prioritatea grupelor de la fiecare din atomii de carbon din legătura dublă) sunt:



Subiectul 5:

Care sunt etapele prin care poate fi obținut pornind de la benzen următorul compus (azoderivat):

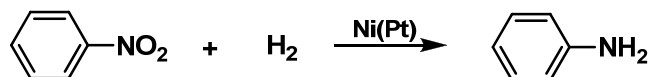
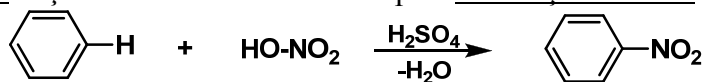


(p -dimetilamino)fenil-azobenzen

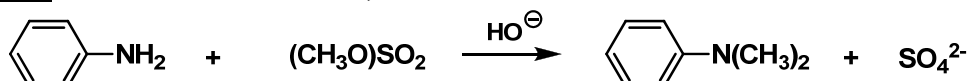
Scrieți reacțiile și condițiile în care au loc.

Rezolvare:

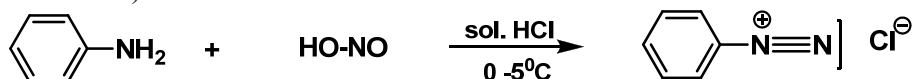
Etapa I: obținerea anilinei din benzen prin nitrare și reducere:



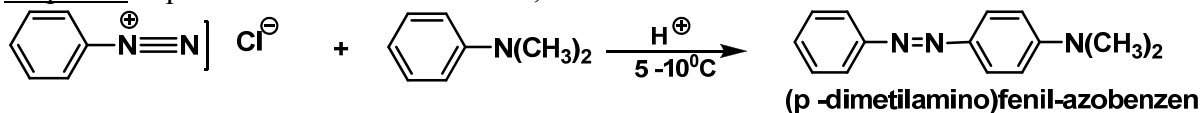
Etapa II: dimetilarea anilinei la *N,N'*-dimetilanilină cu dimetilsulfat în mediu bazic:



Etapa III: diazotarea anilinei la *clorura de benzendiazoniu* (cu azotit de sodiu în prezența soluției de HCl, la 0 – 5°C):



Etapa IV: cuplarea sării de diazoniu cu *N,N'*-dimetilanilina în mediu slab acid:



HIDRODINAMICA

1. Definiți vâscozitatea

Vâscozitatea este proprietatea fluidelor de a se opune deformărilor, ce nu constituie reduceri ale volumului, prin dezvoltarea unor eforturi unitare tangențiale care apar în straturile de fluid vecine, aflate în mișcare relativă.

2. Definiți criteriul lui Reynolds

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

în care: w – viteza [m/s]; d – diametrul [m]; ρ – densitatea [kg/m^3]; η – vâscozitatea [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]

3. Relația de calcul a pierderii de presiune prin frecare

$$\Delta p = \frac{\rho \cdot w^2}{2} \cdot \lambda \cdot \frac{L}{d}$$

în care: ρ – densitatea [kg/m^3]; w – viteza [m/s]; λ – coeficient de frecare; L – lungimea conductei [m]; d – diametrul conductei [m].

4. Ce funcții realizează o pompă?

Pompele sunt mașini hidraulice care furnizează unui lichid energia hidraulică necesară pentru:

- ridicarea lichidului la o anumită înălțime geometrică
- creșterea energiei cinetice a fluidului
- realizarea presiunii statice necesară când instalația de recepție lucrează la o presiune mai mare decât instalația de alimentare
- compensarea pierderilor de energie care apar în timpul curgerii.

5. Definiți sedimentarea

Sedimentarea constă în separarea fazei solide din sisteme eterogene sub acțiunea diferențială a forței gravitaționale asupra fazelor cu densități diferite.

6. Avantajele filtrelor electrice

Avantajele filtrelor electrice sunt:

- realizează un grad înalt de desprăfuire pentru debite variabile de gaz
- au rezistență hidraulică mică
- funcționează într-un domeniu larg de temperaturi
- prezintă eficiență ridicată atât pentru praful grosier cât și pentru cel micronizat
- funcționează complet automatizat.

7. Definiți forța motoare a procesului de filtrare

Forța motoare a filtrării este diferența de presiune dintre cele două fețe ale mediului filtrant; aceasta se crează fie cu ajutorul pompelor de vid – care realizează o depresiune în spațiul de colectare a filtratului, fie cu ajutorul unor pompe (centrifuge, cu membrană, cu plunger etc.) – care pompează suspensia pe suprafața filtrantă sau cu ajutorul aerului comprimat menținut deasupra suspensiei.

8. Factorii care influențează filtrarea

Factorii care influențează filtrarea sunt:

- factori referitori la suspensia de filtrat în funcție de natura acesteia, de modul de obținere și vârstă, de particulele solide prin concentrația, dimensiunea și forma lor
- mediul filtrant prin natura sa, dimensiunile porilor, aria suprafeței, grosimea stratului filtrant respectiv productivitatea filtrului.

9. Ecuația filtrării

$$V^2 + 2 \cdot C \cdot V = K \cdot \tau$$

în care: V – volumul specific de filtrat [m^3/m^2]; C – constanta pânzei [m^3/m^2]; K – constanta precipitatului [m^3/s]; τ - timpul [s]

10. Precizați câteva din aplicațiile procesului de fluidizare

Fluidizarea se utilizează în:

- procese de cracare
- clorurarea hidrocarburilor
- arderea sulfului
- transfer de căldură
- amestecarea solidelor
- uscarea solidelor
- adsorbție
- tratamente termice.

Aplicații:

1. Care este presiunea aerului comprimat (în ata) necesară pentru transportul a $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ acid sulfuric 98% la temperatura de 80°C printr-o conductă cu diametrul $45 \times 2,5 \text{ mm}$, cu lungimea de 18 m, într-un rezervor aflat la 8 m față de nivelul lichidului din montejuș. Pe conductă sunt 4 coturi de 90° și 2 ventile normale. Nivelul lichidului în montejuș se consideră constant. Se dau: $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1830 \text{ kg/m}^3$; $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{80^\circ\text{C}} = 5 \text{ cP}$; coeficientul de frecare $\lambda = 0,0335$, valorile rezistențelor locale: $\zeta_{\text{cot}} = 1,5$; $\zeta_{\text{ventil}} = 4,9$

Rezolvare:

- viteza aerului prin conductă:

$$w = \frac{V}{0,785 \cdot d_i^2} = \frac{4,5}{3600 \cdot 0,785 \cdot (40 \cdot 10^{-3})^2} = 0,995 \text{ m/s}$$

- valoarea criteriului Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} = \frac{0,995 \cdot 40 \cdot 10^{-3} \cdot 1830}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,458 \cdot 10^4$$

- valoarea rezistențelor locale:

$$\sum \zeta = 4 \cdot 1,5 + 2 \cdot 4,9 = 15,8$$

- calculul pierderii de presiune totală pe rețea:

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h + \frac{\rho \cdot w^2}{2} \left(1 + \lambda \cdot \frac{l}{d} + \sum \zeta \right)$$
$$\Delta p = 1830 \cdot 9,81 \cdot 8 + \frac{1830 \cdot 0,995^2}{2} \cdot \left(1 + 0,0335 \cdot \frac{18}{40 \cdot 10^{-3}} + 15,8 \right) = 172493 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (\text{Pa})$$

Știind că $1 \text{ at} = 9,81 \cdot 10^4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, se obține:

$$\Delta p = 1,76 \text{ at} = 2,76 \text{ ata}$$

2. Să se determine **a)** puterea unei instalații de comprimare care comprimă $100 \text{ m}^3/\text{h}$ CO_2 (în condiții normale) de la presiunea inițială de 1,5 ata și 20°C la 80 ata. Temperatura maximă admisă pentru gazul comprimat este 120°C , randamentul procesului $\eta_{\text{comp}} = 0,7$, iar exponentul adiabatic $k_{\text{aer}} = 1,3$; **b)** debitul apei de răcire în răcitoarele dintre trepte, dacă apa se încălzește cu 15°C ($c_{\text{apa}} = 4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$).

Rezolvare:

a)

- gradul de comprimare:

$$x = \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}} = \left(\frac{120 + 273}{20 + 273} \right)^{\frac{1,3}{0,3}} = 3,56$$

- numărul treptelor de comprimare:

$$n = \frac{\lg 80 - \lg 1,5}{\lg 3,56} = 3,14 \approx 4 \text{ trepte}$$

- gradul real de comprimare:

$$x^4 = \frac{80}{1,5} \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt[4]{\frac{80}{1,5}} = \left(\frac{80}{1,5} \right)^{1/4} = 2,7$$

- lucrul mecanic teoretic:

$$L_{ad} = \frac{nk}{k-1} \cdot RT_1 \left[\left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{k-1}{kn}} - 1 \right] = \frac{4 \cdot 1,3}{0,3} \cdot \frac{8310}{44} \cdot 293 \left[\left(\frac{80}{1,5} \right)^{\frac{0,3}{1,3 \cdot 4}} - 1 \right] = 247376 \text{ J / kg}$$

- debitul masic de CO₂:

$$G = \rho_0 \cdot V_0 = \frac{M_{CO_2}}{22,4} \cdot V_0 = \frac{44}{22,4} \cdot 100 = 196,4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

- puterea necesară:

$$N = \frac{G \cdot L_{ad}}{3600 \cdot 1000 \cdot \eta} = \frac{196,4 \cdot 247376}{3600 \cdot 1000 \cdot 0,7} = 19,3 \text{ kW}$$

b)

- căldura cedată de gaz în decursul comprimării:

$$Q_{cedat} = G \cdot L_{ad} = \frac{196,4}{3600} \cdot 247376 = 13496 \frac{\text{J}}{\text{s}} (\text{W})$$

- căldura primită de apa de răcire:

$$Q_{primit} = M_{apa} \cdot c_{apa} \cdot (\Delta t)_{apa}$$

- neglijând pierderile de căldură, din ecuația bilanțului termic se determină debitul apei de răcire:

$$Q_{cedat} = Q_{primit}$$

$$M_{apa} = \frac{13496}{4190 \cdot 15} = 0,215 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$V_{apa} = \frac{M_{apa}}{\rho_{apa}} = 0,215 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 0,774 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

3. Să se determine căderea de presiune prin frecare într-o coloană cu umplutură de inele Rashig cu dimensiunile 25x25x3 mm prin care circulă 3000 Nm³/h gaze conținând 20% CO₂, 60% H₂ și 20% N₂ în volume. Coloana are diametrul D_{col}=1,2 m, înălțimea umpluturii H_{ump}=3 m, temperatura =20°C, p= 1 ata. Rezolvare:

- pierderea de presiune printr-o coloană cu umplutură uscată se calculează cu relația:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{H_u}{d_{ech}} \cdot \rho_g \cdot \frac{w_g^2}{2} \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$$

- pentru inele Raschig cu dimensiunile 25x25x3 mm, volumul liber, respectiv suprafața specifică ale umpluturii sunt: $V_l = 0,74 m^3 / m^3$; $\sigma = 204 m^2 / m^3$
- diametrul echivalent al umpluturii:

$$d_{ech} = \frac{4V_l}{\sigma} = \frac{4 \cdot 0,74}{204} = 0,0145 m$$

- corecția debitului volumic al amestecului gazos:

$$V = V_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} = 3000 \cdot \frac{273 + 20}{273} \cdot \frac{1}{1} = 3219,8 \frac{m^3}{h}$$

- viteza fictivă a gazului (raportată la întreaga secțiune a coloanei):

$$w_f = \frac{V}{0,785 \cdot D_{col}^2} = \frac{3219,8}{3600 \cdot 0,785 \cdot 1,2^2} = 0,79 \frac{m}{s}$$

- viteza reală a amestecului gazos (în secțiunea liberă a umpluturii)

$$w_g = \frac{w_f}{V_l} = \frac{0,79}{0,74} = 1,069 \frac{m}{s}$$

- masa molară medie a amestecului gazos:

$$M_{am} = 0,2 \cdot M_{CO_2} + 0,6 \cdot M_{H_2} + 0,2 \cdot M_{N_2} = 0,2 \cdot 44 + 0,6 \cdot 2 + 0,2 \cdot 28 = 15,6 \frac{kg}{kmol}$$

- densitatea amestecului gazos în condiții normale:

$$\rho_{am}^0 = \frac{M_{am}}{22,4} = \frac{15,6}{22,4} = 0,696 \frac{kg}{m^3}$$

- densitatea amestecului gazos în condiții de lucru:

$$\rho_{am} = \rho_{am}^0 \cdot \frac{T_0}{T} = 0,696 \cdot \frac{273}{273 + 20} = 0,65 \frac{kg}{m^3}$$

- vâscozitatea amestecului gazos se calculează în funcție de vâscozitățile dinamice ale componentelor ($\eta_{CO_2} = 0,015 cP$, $\eta_{H_2} = 0,0095 cP$, $\eta_{N_2} = 0,0175 cP$) și de compoziția amestecului:

$$\frac{M_{am}}{\eta_{am}} = \frac{0,2 \cdot 44}{0,015} + \frac{0,6 \cdot 2}{0,0095} + \frac{0,2 \cdot 28}{0,0175} \Rightarrow \eta_{am} = 0,015 cP$$

- criteriul Reynolds:

$$Re = \frac{w_g \cdot \rho_g \cdot d_{ech}}{\eta_g} = \frac{1,069 \cdot 0,65 \cdot 0,0145}{0,015 \cdot 10^{-3}} = 674 > 40$$

- coeficientul de frecare λ :

$$\lambda = \frac{16}{Re^{0,2}} = \frac{16}{674^{0,2}} = 4,35$$

- pierderea de presiune:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{H_u}{d_{ech}} \cdot \rho_g \cdot \frac{w_g^2}{2} = 4,35 \cdot \frac{3}{0,0145} \cdot 0,65 \cdot \frac{1,069^2}{2} = 334,2 \frac{N}{m^2}$$

4. Să se calculeze debitul aerului în m^3/h care realizează fluidizarea unor particule de nisip cuarțos cu $d_p=1$ mm și densitatea de 2640 kg/m^3 . Diametrul coloanei este de 1 m. Porozitatea stratului fluidizat este $\epsilon=0,7$. Temperatura aerului este de 120° C. Se dau: valoarea criteriului $Li=37$, vâscozitatea aerului $\eta_{aer}^{120C} = 0,022 cP$, densitatea aerului în condiții normale $\rho_{aer}^0 = 1,29 \frac{kg}{m^3}$.

Rezolvare:

- densitatea aerului în condiții de lucru:

$$\rho_{aer} = \rho_0 \frac{T_0}{T} = 1,29 \cdot \frac{273}{393} = 0,896 \text{ kg/m}^3$$

- criteriul Arhimede:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_p \cdot \rho_m}{\eta_m^2} = \frac{(1 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 2640 \cdot 0896}{(2,2)^2 \cdot 10^{-10}} = 4,9 \cdot 10^4$$

- viteza de fluidizare:

$$w = \sqrt[3]{\frac{Li \cdot \eta_m \cdot \rho_p \cdot g}{\rho_m^2}} = \sqrt[3]{\frac{37 \cdot 0,022 \cdot 10^{-3} \cdot 2640 \cdot 9,81}{0,896^2}} = 2,97 \text{ m/s}$$

- debitul volumic de aer:

$$V = w \cdot A_{col} = w \cdot 0,785 \cdot D_{col}^2 = 2,97 \cdot 0,785 \cdot 1^2 = 2,33 \text{ m}^3/\text{s} = 8393,2 \text{ m}^3/\text{h}$$

5. Printr-o serpentină curge apă la temperatura medie de 80°C. Diametrul conductei este de 0,05 m iar cel al serpentinei de 1 m. Debitul apei se măsoară cu ajutorul unei diafragme al cărui manometru indică o denivelare $\Delta h = 0,5$ cm coloană nitrobenzen ($\rho_M = 1200 \text{ kg/m}^3$). Să se calculeze pierderea de presiune știind că serpentina are 35 de spire. Coeficientul de debit se ia egal cu 0,6. Conducta este confecționată din oțel cu coroziune neînsemnată. Orificiul diafragmei este de 2,5 cm. Se dă $\eta_{apa}^{80C} = 0,356 \text{ cP}$ și valoarea coeficientului de frecare $\lambda = 0,0483$.

Rezolvare:

- viteza apei prin orificiul diafragmei:

$$w_0 = 0,6 \cdot \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(1200 - 1000)}{1000}} = 0,084 \text{ m/s}$$

- viteza apei prin conducta dreaptă:

$$w_0 \cdot S_0 = w \cdot S \Rightarrow w = w_0 \cdot \frac{d_0^2}{d_i^2} = 0,084 \cdot \frac{25^2}{50^2} = 0,021 \text{ m/s}$$

- lungimea serpentinei:

$$L = n \cdot \pi \cdot D_{sp} = 35 \cdot 3,14 \cdot 1 = 109,9 \text{ m}$$

- criteriul Reynolds:

$$Re = \frac{w \cdot d_i \cdot \rho}{\eta} = \frac{0,021 \cdot 0,05 \cdot 1000}{0,356 \cdot 10^{-3}} = 2,95 \cdot 10^3 > 2300$$

- pierderea de presiune prin conducta dreaptă:

$$\Delta p_{cond} = \lambda \cdot \frac{L}{d_i} \cdot \frac{\rho w^2}{2} = 0,0483 \cdot \frac{109,9}{0,05} \cdot \frac{1000 \cdot 0,021^2}{2} = 23,4 \text{ N/m}^2$$

- pierderea de presiune prin serpentină:

$$\Delta p_{serp} = x \cdot \Delta p_{cond} = \left(1 + 3,54 \cdot \frac{d_i}{D_{sp}}\right) \cdot 23,4 = \left(1 + 3,54 \cdot \frac{0,05}{1}\right) \cdot 23,4 = 27,5 \text{ N/m}^2$$

TRANSFER TERMIC

Subiecte teoretice

Subiectul T1. a) Definiți noțiunea de conductivitate termică și precizați două unități de măsură ale acesteia; b) Difuzivitatea termică- definiție, unitate de măsură, semnificație fizică, semnificația mărimilor din relația de definiție și unitățile lor de măsură.

Subiectul T2. Scrieți expresia fluxului termic unitar q și a căldurii pierdute Q în cazul transmiterii căldurii prin conducție, în regim staționar, printr-un perete plan, omogen, format din trei straturi.

Subiectul T3. Criteriile Reynolds (Re), Prandtl (Pr) și Nusselt (Nu): semnificația fizică, expresia matematică, semnificația mărimilor din relația de definiție și unitățile lor de măsură.

Subiectul T4. Schimbătorul de căldură cu țevi coaxiale (tip “țeavă în țeavă”): diametre echivalente și secțiuni de curgere pentru spațiul inter- și intratubular, suprafața de transfer termic.

Subiectul T5. Schimbătorul de căldură multitubular: diametre echivalente și secțiuni de curgere pentru spațiul inter- și intratubular, suprafața de transfer termic, calculul numărului de țevi și modalități de dispunere a acestora.

Subiectul T6. Calculul diferenței medii de temperatură pentru: a) circulația fluidelor în echi-, respectiv contracurent, fără modificarea stării de agregare; b) cazul în care unul dintre fluide își modifică starea de agregare.

Subiectul T7. Precizați semnificația și unitățile de măsură ale mărimilor din relația:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \sum r_{dep} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

Subiectul T8. Bilanțul de materiale și termic al evaporării simple.

Subiectul T9. Valorificarea aburului secundar din instalațiile de evaporare multiplă – pompa de căldură.

Subiectul T10. Aburul ca agent purtător de căldură – expresia căldurii cedate în cazul folosirii: a) vaporilor supraîncălziți; b) aburului saturant. Definiți noțiunea de “titlul” aburului.

Aplicații

Subiectul A1. a) Calculați rezistența termică la conducție a unui perete plan, omogen, confecționat din cărămidă și având grosimea de 12cm; b) Prin acoperirea peretelui cu un strat izolator, rezistența termică a acestuia crește de 13.5 ori. Stabiliți grosimea stratului izolator. Conductivitatea termică a cărămizii este $\lambda_c = 0.75 W/m \cdot K$, iar a stratului izolator $\lambda_{iz} = 0.0375 W/m \cdot K$.

Subiectul A2. Printr-o conductă cu diametrul 90x4 mm circulă abur cu presiunea 10 ata ($t_{ab} = 179^\circ C$, $r_{ab} = 2024 kJ/kg$). Conducta este acoperită cu un strat de izolație având grosimea de 40mm și conductivitatea termică $0.055 W/m \cdot K$ a) Calculați căldura pierdută și debitul de condens rezultat în 24 de ore, pe un metru liniar de conductă; b) Cum se modifică pierderile de căldură dacă se înjumătățește grosimea stratului izolator? În ambele cazuri temperatura suprafeței exterioare a izolației este $39^\circ C$.

Subiectul A3. În spațiul tubular al unui schimbător de căldură alcătuit din 173 de țevi cu diametrul 38 x 2.5mm, se încălzește aer de la $10^\circ C$ la $60^\circ C$ la presiune atmosferică. Debitul de aer, considerat în condiții de lucru, este $5800 m^3/h$. Să se calculeze valoarea coeficientului parțial de transfer termic pentru aer. La temperatura medie proprietățile aerului sunt: vâscozitate dinamică $0.019 cP$, conductivitatea termică $0.027 W/m \cdot K$.

Subiectul A4. Într-un schimbător de căldură multitubular, se încălzesc $22m^3/h$ acetat de etil de la $17^\circ C$ la $77^\circ C$ cu abur saturant având presiunea 1ata ($t_{ab}=99.1^\circ C$). Calculați: a) diferența medie de temperatură între cele două fluide (Δt_{med}); b) suprafața de schimb termic a schimbătorului de căldură cunoscând coeficientul total de transfer termic $830 W/m^2 \cdot K$. Se neglijează pierderile de căldură. La temperatura medie densitatea acetatului de etil este $900 kg/m^3$, iar căldura specifică $2050 J/kg \cdot K$.

Subiectul A5. Într-un evaporator ce funcționează la presiune atmosferică, se concentrează 2200 kg/h soluție apoasă diluată cu concentrația 10% masă. Temperatura de fierbere a soluției în aparat este 103°C, iar valoarea căldurii transmise este 845 kW. Soluția diluată intră în evaporator cu temperatura de 63°C, căldura pierdută se neglijează, iar $r^{103^{\circ}\text{C}} = 2253 \text{ kJ/kg}$. Calculați bilanțul de materiale al evaporatorului (debitul vaporilor secundari, debitul și concentrația soluției finale).

REZOLVĂRI

Subiecte teoretice

Subiectul T1. a) Coeficientul de conductivitate termică se definește drept cantitatea de căldură ce se transmite printr-un perete cu suprafața de 1 m^2 , în timp unitar (1s) dacă gradientul de temperatură dt/dn

este egal cu 1. Unitățile de măsură sunt: $\frac{W}{m \cdot K}$; $\frac{\text{kcal}}{m \cdot h \cdot K}$;

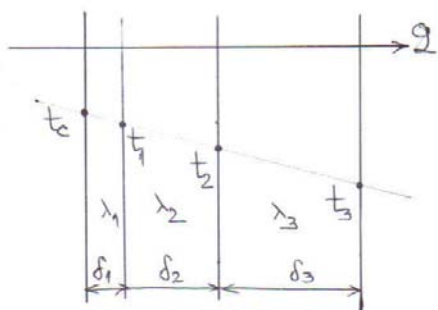
b)
$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

unde: λ - conductivitatea termică, $\frac{W}{m \cdot K}$; ρ - densitatea, $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$; c - căldura specifică, $\frac{J}{\text{kg} \cdot K}$.

Difuzivitatea termică este o măsură a inerției termice a sistemului încălzit, adică proprietatea lui de a se încălzi mai repede sau mai încet.

Subiectul T2
$$q = \frac{Q}{A \cdot \tau} = \frac{\Delta t}{R_t} = \frac{t_c - t_1}{\frac{\delta_1}{\lambda_1}} = \frac{t_1 - t_2}{\frac{\delta_2}{\lambda_2}} = \frac{t_2 - t_3}{\frac{\delta_3}{\lambda_3}} = \frac{t_c - t_3}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}}$$

$$Q = q \cdot A \cdot \tau$$



în care: q - fluxul termic (încărcarea termică specifică), $\frac{W}{\text{m}^2}$; Q -

cantitatea de căldură transmisă, J ; A - suprafața de transfer termic a peretelui, m^2 ; τ - timpul, s ;

$R_t = \frac{\delta}{\lambda}$ - rezistența termică a peretelui, $\frac{\text{m}^2 \cdot K}{W}$; δ - grosimea peretelui, m ; λ - conductivitatea termică

a materialului peretelui, $\frac{W}{m \cdot K}$; t_c, t_1, t_2, t_3 - temperatura suprafețelor, K .

Subiectul T3. Criteriul Reynolds (Re) se definește ca raport între forțele de inerție și forțele de vâscozitate care acționează asupra unui punct din masa fluidului, fiind proporțional cu gradul de turbulență al acestuia:

$$Re = \frac{w \cdot l \cdot \rho}{\eta}$$

Criteriul Prandtl (Pr) caracterizează proprietățile fizice ale fluidului și reprezintă raportul dintre difuzivitatea moleculară a momentului (impulsului) și difuzivitatea moleculară a căldurii (raportul dintre câmpul de viteză și cel de temperatură):

$$\text{Pr} = \frac{c \cdot \eta}{\lambda}$$

Criteriul Nusselt (Nu) caracterizează grosimea stratului limită termic, fiind definit ca raport între densitatea fluxului de căldură transmis prin convecție și cel transmis prin conducție într-un strat de fluid:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$$

unde: w - viteza fluidului, m/s; l - mărimea geometrică determinantă, m; ρ - densitate, kg/m^3 ; η - vâscozitate dinamică, Pa.s; c - căldură specifică, $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$; λ - coeficient de conductivitate termică, $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$; α - coeficient parțial de transfer termic prin convecție, $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$.

Subiectul T4. Spațiul *intertubular* al schimbătorului de căldură tip "țeavă în țeavă":

Diametrul echivalent:

$$d_{ech} = \frac{4 \cdot \frac{\pi}{4} (D_i^2 - d_e^2)}{\pi \cdot (D_i + d_e)} = D_i - d_e$$

Secțiunea de curgere:

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot (D_i^2 - d_e^2)$$

Spațiul *intratubular* al schimbătorului de căldură cu țevi coaxiale:

Diametrul echivalent: $d_{ech} = d_i$

Secțiunea de curgere: $S = \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2$

în care: D_i este diametrul interior al țevii exterioare, d_i și d_e sunt diametrele interior, respectiv, exterior al țevii interioare;

Suprafața de transfer termic a schimbătorului: $A = \pi \cdot d_m \cdot L$, L - lungimea țevii, $d_m = (d_i + d_e)/2$ - diametrul mediu al țevii interioare.

Subiectul T5. Spațiul *intertubular* al schimbătorului de căldură multitubular:

Diametrul echivalent:

$$d_{ech} = \frac{4 \cdot \frac{\pi}{4} (D_i^2 - n \cdot d_e^2)}{\pi \cdot (D_i + n \cdot d_e)} = \frac{D_i^2 - n \cdot d_e^2}{D_i + n \cdot d_e}$$

Secțiunea de curgere:

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot (D_i^2 - n \cdot d_e^2)$$

Spațiul *intratubular* al schimbătorului de căldură multitubular:

Diametrul echivalent: $d_{ech} = d_i$

Secțiunea de curgere: $S = n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2$

în care: D_i este diametrul interior al mantalei, d_i și d_e sunt diametrele interior, respectiv, exterior ale țevilor, n - numărul de țevi;

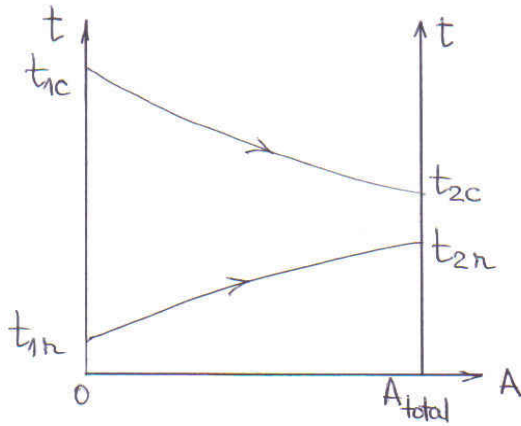
Suprafața de transfer termic a schimbătorului: $A = n \cdot \pi \cdot d_m \cdot L$, L - lungimea țevii, $d_m = (d_i + d_e)/2$ - diametrul mediu al țevilor.

Numărul de țevi se calculează din ecuația debitului, cunoscând debitul volumic V (m^3/s) și viteza w (m/s) fluidului care circulă prin țevi:

$$n = \frac{V}{w \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2}$$

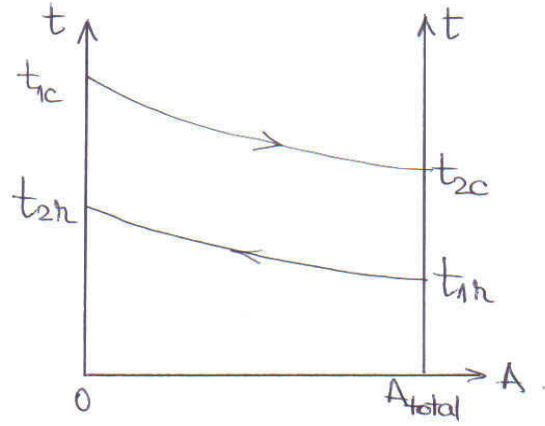
În schimbătoarele de căldură multitubulare, dispunerea țevilor se poate face pe cercuri concentrice sau în formă de hexagon.

Subiectul T6. a)



a1) echicurent

a1) $\Delta t_{\max} = t_{1c} - t_{1r}$
 $\Delta t_{\min} = t_{2c} - t_{2r}$

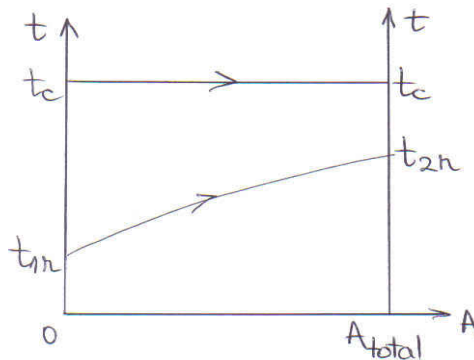


a2) contracurent

a2) $\Delta t_{\max} = t_{1c} - t_{2r}$
 $\Delta t_{\min} = t_{2c} - t_{1r}$

t_{1c}, t_{2c} - temperatura inițială, respectiv, finală a fluidului cald; t_{1r}, t_{2r} - temperatura inițială, respectiv, finală a fluidului rece;

b)



$\Delta t_{\max} = t_c - t_{1r}$; $\Delta t_{\min} = t_c - t_{2r}$; temperatura fluidului cald rămâne constantă având loc schimbarea stării de agregare a acestuia (condensare).

În toate situațiile prezentate, diferența medie de temperatură Δt_{med} se calculează cu una din relațiile:

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_{\min} + \Delta t_{\max}}{2}, \quad \text{dacă } \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} < 2$$

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{\ln \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}}$$

Subiectul T7. K - coeficient total de transmitere a căldurii, $W/m^2 \cdot K$; α_1, α_2 - coeficienți parțiali de transfer termic pentru fluidul cald, respectiv, rece, $W/m^2 \cdot K$; $1/\alpha_1, 1/\alpha_2$ - rezistențe termice la convecție pentru fluidul cald, respectiv, rece, $m^2 \cdot K/W$; δ - grosimea peretelui țevii, m ; λ - conductivitatea termică a peretelui, $W/m \cdot K$, δ/λ - rezistența termică la conducție a peretelui, $m^2 \cdot K/W$; $\sum r_{dep}$ - rezistența termică a depunerilor (rugină, crustă de piatră etc), $m^2 \cdot K/W$.

Subiectul T8. a) Bilanțul de materiale al evaporării simple:

- global: $m_i = m_f + W$
- parțial (al componentei dizolvate): $m_i \cdot x_i = m_f \cdot x_f$

unde: m_i, m_f, W - debitele masice de soluție diluată, finală (concentrată), respectiv, de vapori secundari, kg/s; x_i, x_f - concentrațiile inițială, respectiv, finală ale soluției, % masă.

b) Bilanțul termic al evaporării simple:

$$Q_{ced.ab.primar} = Q_{incalz.} + Q_{evap.} + Q_{pierdut} = Q_{transm.}$$

- căldura cedată de aburul primar: $Q_{ced.ab.primar} = m_{ab} \cdot r_{ab}$; m_{ab} - debitul aburului primar, kg/s; r_{ab} - căldura latentă de vaporizare, J/kg;

- căldura necesară încălzirii soluției până la temperatura de fierbere, $Q_{incalz.}$:

$$Q_{incalz.} = m_i \cdot c_i \cdot (t_f - t_i) = m_i \cdot 4190 \cdot (1 - x_i) \cdot (t_f - t_i)$$

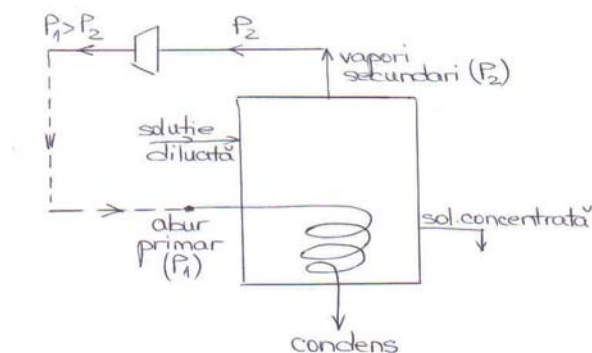
unde: c_i - căldura specifică a soluției diluate, $J/kg \cdot K$, t_i - temperatura de intrare a soluției diluate în evaporator, $^{\circ}C$; t_f - temperatura de fierbere a soluției, $^{\circ}C$;

- căldura necesară evaporării propriu-zise a soluției: $Q_{evap.} = W \cdot r^{t_f}$, r^{t_f} - căldura latentă de vaporizare a solventului corespunzătoare temperaturii de fierbere din aparat, J/kg;

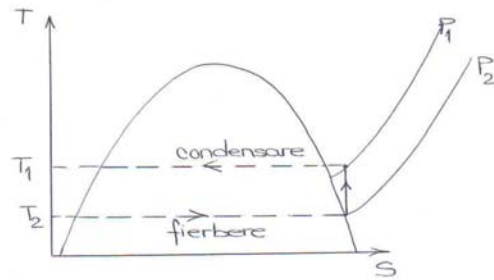
- căldura transmisă $Q_{transm.}$: $Q_{transm.} = K \cdot A \cdot \Delta t_{util} \cdot \tau = K \cdot A \cdot (t_{ab} - t_f) \cdot \tau$

în care: K - coeficient total de transfer termic, $W/m^2 \cdot K$, A - suprafața de transfer, m^2 , Δt_{util} - diferența utilă de temperatură (diferența între temperatura aburului primar și temperatura de fierbere a soluției), $^{\circ}C$, τ - timpul, s .

Subiectul T9. Principiul evaporării cu pompa de căldură constă în ridicarea temperaturii aburului secundar prin comprimarea adiabatică într-un compresor și folosirea acestui abur la încălzirea aparatului în care acest abur secundar s-a format. Prin comprimarea adiabatică, lucrul mecanic consumat în compresor se transformă în căldură și, concomitent cu creșterea temperaturii vaporilor, crește și entalpia lor.



Reprezentarea procesului în diagrama temperatură-entropie (T-S):



Subiectul T10. În cazul vaporilor supraîncălziți, căldura cedată cuprinde doi termeni:

$$Q_{cedat} = Q_1 + Q_2 = m_{vap} \cdot c_{vap} \cdot (t_{vap} - t_{cond}) + m_{vap} \cdot r^{t_{cond}}$$

Q_1 - căldura cedată de vapori în decursul răcirii acestora de la temperatura inițială (t_{vap}) până la temperatura de condensare (t_{cond}); m_{vap}, c_{vap} - debitul masic, respectiv, căldura specifică a vaporilor;

Q_2 - căldura cedată de vapori în decursul condensării la $t_{cond} = ct$, $r^{t_{cond}}$ - căldura latentă de condensare a vaporilor corespunzătoare temperaturii de condensare.

Aburul saturat cedează căldură doar în procesul de condensare:

$$Q_{cedat} = m_{vap} \cdot r^{t_{cond}}$$

În perioada trecerii de la apă la saturație la abur saturat, amestecul de abur saturat și apă la saturație se numește *abur (saturat) umed*. Proporția de abur saturat în amestec este *titlul aburului*:

$$x = \frac{m_{abur}}{m_{apa} + m_{abur}}$$

unde m_{apa} este masa apei la saturație, iar m_{abur} este masa aburului saturat. Titlul aburului ia valori între 0 (apă la saturație) și 1 (abur saturat).

Aplicații

Subiectul A1. a) Rezistența termică a peretelui din cărămidă este:

$$R_{t1} = \frac{\delta_c}{\lambda_c} = \frac{12 \cdot 10^{-2}}{0.75} = 0.16 \frac{m^2 \cdot K}{W}$$

Rezistența termică a peretelui de cărămidă acoperit cu stratul izolator este:

$$R_{t2} = \frac{\delta_c}{\lambda_c} + \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}} = 0.16 + \frac{\delta_{iz}}{0.0375}$$

De asemenea, rezistența peretelui de cărămidă acoperit cu stratul izolator este:

$$R_{t2} = 13.5 \cdot R_{t1} = 2.16 \frac{m^2 \cdot K}{W}$$

Egalând cele două expresii pentru rezistența termică R_{t2} , se obține grosimea stratului izolator $\delta_{iz} = 7.5 \text{ cm}$.

Subiectul A2. a) Se calculează diametrul exterior ale conductei izolate, d_1 :

$$d_1 = d_0 + 2 \cdot \delta_1 = 90 + 2 \cdot 40 = 170 \text{ mm}$$

unde d_0 este diametrul exterior al conductei neizolate.

Se determină căldura pierdută într-o secundă, pe lungimea de 1 m a conductei:

$$Q_{p1} = \frac{2 \cdot \pi \cdot L \cdot (t_c - t_r)}{\frac{1}{\lambda} \ln \frac{d_1}{d_0}} = \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot (179 - 39)}{\frac{1}{0.055} \cdot \ln \frac{170}{90}} = 76 \frac{J}{s} (W)$$

Într-o oră, căldura pierdută este:

$$Q_{p1} = 76 \cdot 3600 = 2.74 \cdot 10^5 J/h$$

iar în 24 de ore:

$$Q_{p1} = 2.74 \cdot 10^5 \cdot 24 = 65.8 \cdot 10^5 J/24h = 6580 kJ/24h$$

Cantitatea de condens formată în 24 de ore va fi:

$$m_{cond} = \frac{Q_{p1}}{r_{ab}} = \frac{6580}{2024} = 3.25 kg/24h$$

b) Prin înjumătățirea grosimii stratului de izolație se modifică diametrul exterior al conductei izolate:

$$d_2 = d_0 + 2 \cdot \delta_2 = 90 + 2 \cdot \frac{40}{2} = 130 mm$$

Căldura pierdută în acest caz va fi:

$$Q_{p2} = \frac{2 \cdot \pi \cdot L \cdot (t_c - t_r)}{\frac{1}{\lambda} \ln \frac{d_2}{d_0}} = \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot (179 - 39)}{\frac{1}{0.055} \cdot \ln \frac{130}{90}} = 131.5 \frac{J}{s} (W)$$

Într-o oră, căldura pierdută este:

$$Q_{p2} = 131.5 \cdot 3600 = 4.73 \cdot 10^5 J/h$$

iar în 24 de ore:

$$Q_{p2} = 4.73 \cdot 10^5 \cdot 24 = 113.5 \cdot 10^5 J/24h = 11350 kJ/24h$$

$$\frac{Q_{p2}}{Q_{p1}} = \frac{11350}{6580} = 1.725, \text{ pierderile cresc cu } 72.5\% \text{ odată cu înjumătățirea stratului de izolație.}$$

Subiectul A3. Se calculează temperatura medie a aerului:

$$t_{med} = \frac{t_i + t_f}{2} = \frac{10 + 60}{2} = 35^\circ C$$

Pentru condițiile de lucru precizate ($P = P_0 = 1 \text{ ata}$ și $T_{med} = 35 + 273 = 308 K$), se calculează densitatea gazului:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{M_{aer}}{V_M} \cdot \frac{273}{308} \cdot \frac{1}{1} = \frac{28.9}{22.4} \cdot \frac{273}{308} = 1.143 \frac{kg}{m^3}$$

unde: ρ_0 este densitatea aerului în condiții normale ($P_0 = 1 \text{ ata}$ și $T_0 = 273 K$), M_{aer} - masa molară a aerului, $kg/kmol$, V_M - volumul molar în condiții normale, $m^3/kmol$.

Din ecuația debitului se calculează viteza gazului în țevile schimbătorului de căldură:

$$w = \frac{V}{n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} = \frac{5800}{3600 \cdot 173 \cdot 0.785 \cdot 0.033^2} = 10.9 \frac{m}{s}$$

în care n este numărul de țevi, iar d_i diametrul interior al acestora.

Se stabilește tipul regimului de curgere calculând valoarea criteriului Reynolds (Re). Densitatea ρ și vâscozitatea dinamică η pentru aer sunt considerate la temperatura medie $t_{med} = 35^\circ C$:

$$Re = \frac{w \cdot d_{ech} \cdot \rho}{\eta} = \frac{10.9 \cdot 0.033 \cdot 1.143}{0.019 \cdot 10^{-3}} = 21639 > 10^4$$

Pentru aer, la valori $Re > 10^4$, criteriul Nusselt (Nu) se calculează din relația:

$$Nu = 0.018 \cdot Re^{0.8} = 0.018 \cdot 21639^{0.8} = 52.9$$

Coefficientul parțial de transfer termic α se determină din criteriul Nusselt (Nu), considerând conductivitatea termică λ pentru aer la $t_{med} = 35^\circ C$:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_{ech}} = \frac{52.9 \cdot 0.027}{0.033} = 43.3 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Subiectul A4. a) La intrarea în schimbător, între cele două fluide (abur, respectiv, acetat de etil) există o diferență maximă de temperatură $\Delta t_{max} = t_{ab} - t_{in.acet.} = 99.1 - 17 = 82.1^\circ C$, iar la ieșire, o diferență minimă $\Delta t_{min} = t_{ab} - t_{fin.acet.} = 99.1 - 77 = 22.1^\circ C$. Diferența medie de temperatură va fi:

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_{max} - \Delta t_{min}}{\ln \frac{\Delta t_{max}}{\Delta t_{min}}} = \frac{82.1 - 22.1}{\ln \frac{82.1}{22.1}} = 45.7^\circ C$$

b) Ecuația bilanțului termic:

$$Q_{cedat} = Q_{primit} + Q_{pierdut} = Q_{transmis}$$

unde: Q_{cedat} - căldura cedată de abur; Q_{primit} - căldura primită de acetatul de etil; $Q_{pierdut}$ - căldura pierdută; $Q_{transmis}$ - căldura transmisă de la fluidul cald (abur) la cel rece (acetat de etil). Căldura primită de acetatul de etil este:

$$Q_{primit} = M_{acet.} \cdot c_{acet.} \cdot (t_{fin.acet.} - t_{in.acet.}) = \rho \cdot V_{acet.} \cdot c_{acet.} \cdot (t_{fin.acet.} - t_{in.acet.})$$

$$Q_{pr} = 900 \cdot \frac{22}{3600} \cdot 2050 \cdot (77 - 17) = 676500 W$$

Întrucât $Q_{pierdut} = 0$, $Q_{pr} = Q_{transmis} = K \cdot A \cdot \Delta t_{med}$, iar suprafața de transfer termic va fi:

$$A = \frac{676500}{830 \cdot 45.7} = 17.85 m^2$$

Subiectul A5. Ecuația bilanțului termic:

$$Q_{cedat} = Q_{incalz} + Q_{evap} + Q_{pierdut} = Q_{transmis}$$

unde: Q_{cedat} - căldura cedată de aburul primar; Q_{incalz} - căldura necesară încălzirii soluției de la temperatura inițială la temperatura de fierbere; Q_{evap} - căldura necesară evaporării; $Q_{pierdut}$ - căldura pierdută; $Q_{transmis}$ - căldura transmisă.

Calculul căldurii necesare încălzirii soluției:

$$Q_{incalz} = m_i \cdot 4190 \cdot (1 - x_i) \cdot (t_f - t_{in}) = \frac{2200}{3600} \cdot 4190 \cdot (1 - \frac{10}{100}) \cdot (103 - 63)$$

$$Q_{incalz} = 92.2 kW$$

unde $4190 \cdot (1 - x_i)$ reprezintă căldura specifică a soluției apoase diluate cu concentrația x_i .

Considerând nule pierderile de căldură, calculez Q_{evap} :

$$Q_{evap} = Q_{transmis} - Q_{incalz} = 845 - 92.2 = 752.8 kW$$

Din valoarea căldurii necesare evaporării calculez debitul vaporilor secundari (W):

$$W = \frac{Q_{\text{evap}}}{r^{103^\circ\text{C}}} = \frac{752.8}{2253} = 0.334 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 1202.4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

unde $r^{103^\circ\text{C}}$ este căldura latentă de vaporizare a apei la temperatura de fierbere a soluției.

Din bilanțul de materiale global al evaporării simple, calculez debitul soluției finale:

$$m_f = m_i - W = 2200 - 1202.4 = 997.6 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Din ecuația bilanțului parțial, calculez concentrația finală a soluției:

$$x_f = x_i \cdot \frac{m_i}{m_f} = 10 \cdot \frac{2200}{997.6} = 22.05\%$$

TRANSFER DE MASA

Subiecte teoretice

Subiectul T1. a) Definiți noțiunea de fracție masică a unei componente “i” dintr-un amestec lichid (\bar{x}_i) sau gazos (\bar{y}_i), respectiv, noțiunea de fracție molară a componentei “i” într-un amestec lichid (x_i) sau gazos (y_i); **b)** Relațiile de transformare a fracțiilor masice în fracții molare, respectiv a fracțiilor molare în fracții masice.

Subiectul T2. Echilibrul lichid-vapori pentru amestecuri ideale: legile Raoult, Dalton și deducerea relației pentru calculul concentrație fazei lichide x în funcție de presiunile de vapori ale componentelor pure și presiunea totală a sistemului (exemplificare pentru un amestec binar).

Subiectul T3. Definiți noțiunea de “component ușor volatil” dintr-un amestec binar (A+B), precum și noțiunea de volatilitate relativă a amestecului respectiv.

Subiectul T4. Bilanțul de materiale al procesului de rectificare: bilanțul pe coloană, pe condensator, bilanțul de materiale al componentului ușor volatil (cu precizarea denumirilor fluxurilor și a concentrațiilor).

Subiectul T5. a) Scrieți expresia liniilor de operare ale coloanei de rectificare, precizați rolul lor și definiți mărimile din aceste relații; **b)** Determinarea analitică a numărului minim de talere teoretice (relația Fenske).

Subiectul T6. Echilibrul gaz-lichid la absorbție: enunțați legea lui Henry, precizați influența temperaturii și a solubilității gazelor asupra constantei Henry și unitatea de măsură pentru aceasta.

Subiectul T7. Absorbția în coloane cu umplură- relații pentru determinarea: **a)** suprafeței de transfer de masă; **b)** volumului și înălțimii umplurii (semnificația mărimilor din relații și unitățile de măsură corespunzătoare).

Subiectul T8. Definiți: **a)** umiditatea relativă a gazelor (φ); **b)** consumul specific de gaz (aer) pentru un uscător teoretic (l).

Subiectul T9. Calculul proceselor de uscare – potențialul de uscare în raport cu temperatura (Δt_{med}) și umiditatea absolută (Δx_{med}).

Subiectul T10. Definiți procesul de extracție și scrieți ecuațiile bilanțului de materiale pentru varianta extracției simple cu contact unic.

Aplicații

Subiectul A1. Presiunile de vapori ale componentelor pure dintr-un amestec binar ideal sunt: $P_1 = 920 \text{ mmHg}$ și $P_2 = 580 \text{ mmHg}$. Determinați compoziția la echilibru a lichidului și vaporilor (x_1, x_2, y_1, y_2) precum și volatilitatea relativă a amestecului (α), dacă presiunea totală a sistemului este $P = 700 \text{ mmHg}$.

Subiectul A2. Într-o coloană de rectificare ce funcționează la presiunea atmosferică se supune separării un amestec binar. Liniile de funcționare au ecuațiile: $y = 0.86 \cdot x + 0.13$ și $y = 1.32 \cdot x - 0.0065$. Se obțin 85 kmol/h distilat. Să se calculeze debitele și compoziția fluxurilor de materiale în exprimare molară ($R, F', F, W, L, L', V, x_D, x_W, x_F$).

Subiectul A3. Un amestec gazos conține 138 g vapori de alcool etilic / 1 m^3 aer, considerând volumul gazului la temperatura de 15°C și presiunea 650 mmHg. Calculați fracția molară relativă pentru alcool (kmol EtOH/kmol aer).

Subiectul A4. Într-o coloană de absorbție se introduce un amestec format din 50 kmol/h aer și 5 kmol/h vapori de acetone. La absorbția în apă a acetonei, linia de echilibru este redată prin ecuația $Y^* = 1.7 \cdot X$, în care X și Y reprezintă concentrații molare relative în faza lichidă, respectiv, gazoasă. Excesul apei de

stropire este 52%, randamentul de absorbție realizat fiind 94%. Calculați bilanțul de materiale al coloanei în exprimare molară ($G, L, L_{\min}, n_{\text{abs}}, Y_b, Y_v, X_b, X_v, X_b^*, X_v^*, Y_b^*, Y_v^*$). La intrarea în coloană apa de stropire nu conține vapori de acetone.

Subiectul A5. Se supun uscării 1300 kg/h material umed de la umiditatea inițială 40% până la cea finală 6% (exprimate față de total). Consumul specific de aer în uscător este 65 kg aer/kg umiditate, iar în decursul încălzirii aerului în calorifer entalpia acestuia crește de la 80 kJ/kg până la 150 kJ/kg. Să se stabilească: **a)** debitul de umiditate îndepărtată (U) și de material final (m_f); **b)** debitul de aer necesar uscării (L); **c)** consumul de căldură în calorifer (Q_{nec}).

REZOLVĂRI

Subiecte teoretice

Subiectul T1. a) Frația masică a unei componente \bar{x}_i din amestecul lichid, sau \bar{y}_i din amestecul gazos (vapori), se calculează pe baza cantității fiecărei componente din acel amestec, m_i , exprimată masic (kg):

$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad \sum_{i=1}^n \bar{x}_i = 1; \quad \bar{y}_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad \sum_{i=1}^n \bar{y}_i = 1$$

Frația molară a unei componente x_i într-un amestec lichid, sau y_i într-un amestec gazos (vapori) se calculează cunoscând cantitatea fiecărei componente din amestecul respectiv, n_i , exprimată molar:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}, \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}, \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

b) Transformarea fracțiilor masice în fracții molare:

$$x_i = \frac{\frac{\bar{x}_i}{M_i}}{\frac{\bar{x}_1}{M_1} + \frac{\bar{x}_2}{M_2} + \dots + \frac{\bar{x}_i}{M_i}} = \frac{\frac{\bar{x}_i}{M_i}}{\sum \frac{\bar{x}_i}{M_i}} \quad \frac{\text{kmol componenta } i}{\text{kmol amestec}}$$

Transformarea fracțiilor molare în fracții masice:

$$\bar{x}_i = \frac{x_i \cdot M_i}{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + \dots + x_i \cdot M_i} \quad \frac{\text{kg componenta } i}{\text{kg amestec}}$$

unde: M_1, M_2, \dots, M_i - masele molare ale componentelor, kg/kmol.

Subiectul T2. Legea Raoult. Pentru un amestec aflat la echilibru, presiunile parțiale ale componentelor p_i se corelează cu fracțiile molare în faza lichidă x_i și presiunile de vapori ale componentelor pure P_i considerate la temperatura de echilibru: $p_i = x_i \cdot P_i$.

Legea Dalton. Presiunile parțiale ale componentelor se corelează cu fracțiile molare în faza de vapori y_i și presiunea totală a sistemului P : $p_i = y_i \cdot P$.

Pentru un amestec binar (A+B) în care A este componenta ușor volatilă:

- din legea Raoult: $p_A = x_A \cdot P_A$; $p_B = x_B \cdot P_B = (1 - x_A) \cdot P_B$

- din legea Dalton: $P = p_A + p_B = x_A \cdot P_A + P_B - x_A \cdot P_B$

Se explicitază valoarea compoziției componenteii ușor volatile x_A : $x_A = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$

Compoziția componenteii greu volatile x_B este: $x_B = 1 - x_A = \frac{P_A - P}{P_A - P_B}$

Subiectul T3. Între două substanțe A și B este considerată mai ușor volatilă substanța care are presiunea de vapori mai mare la aceeași temperatură ($P_A > P_B$) sau are temperatura de fierbere mai mică la aceeași presiune ($t_{fA} < t_{fB}$). Raportul între presiunile de vapori ale celor două substanțe reprezintă *volatilitatea relativă* α : $\alpha = \frac{P_A}{P_B}$, $\alpha > 1$.

Subiectul T4. În regim staționar, suma fluxurilor intrate în instalație este egală cu suma fluxurilor evacuate:

- pentru ansamblul coloană-condensator: $F = D + W$
- pentru condensator (deflegmator): $V = L + D = (R + 1) \cdot D$
- pentru coloana de rectificare: $F + L = L' = V + W$
- bilanțul componenteii ușor volatile: $F \cdot x_F = D \cdot x_D + W \cdot x_W$

Semnificația mărimilor: F și x_F , D și x_D , respectiv W și x_W - debitele și compozițiile amestecului de alimentare (materie primă), distilatului și reziduului; V, L - debitul de vapori, respectiv de lichid reintrodus în coloană la partea superioară; L' - debitul de lichid de la partea inferioară a coloanei; $R = L/D$ - cifra de reflux, $F' = F/D = x_D - x_W / x_F - x_W$ - alimentare specifică (cantitatea de materie primă necesară pentru a obține o cantitate unitară de distilat).

Subiectul T5. a) Pentru partea superioară a coloanei (de concentrare): $y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1}$

Pentru partea inferioară a coloanei (de epuizare): $y = \frac{R+F'}{R+1} \cdot x - \frac{F'-1}{R+1} \cdot x_W$

Semnificația mărimilor: R - cifra de reflux, x_D, x_W - conținutul de component ușor volatil din distilat, respectiv, reziduu, F' - alimentare specifică.

Liniiile de operare ale coloanei de rectificare reprezintă corelări între concentrațiile componenteii ușor volatile din faza de vapori și concentrația fazei lichide, între 2 talere vecine.

b) Determinarea analitică a numărului minim de talere este posibilă folosind rel. Fenske, dacă se cunosc volatilitatea relativă medie α_{med} și compozițiile distilatului și reziduului:

$$N_{min} = \frac{\log\left(\frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_W}{x_W}\right)}{\log \alpha_{med}} - 1$$

Subiectul T6. Presiunea parțială a unei componente A din faza gazoasă p_A^* , la echilibru cu faza lichidă, este proporțională cu fracția molară x_A a componenteii dizolvate în lichid, factorul de proporționalitate fiind reprezentat de constanta H_A , numită constanta Henry:

$$p_A^* = H_A \cdot x_A$$

Gazele mai puțin solubile au constante Henry cu valoare mai mare. Creșterea temperaturii conduce la mărirea constantei Henry ceea ce semnifică scăderea solubilității gazelor în lichide prin încălzirea acestora.

Constanta H se exprimă în unități dimensionale de presiune (ex. mmHg, Pa etc).

Subiectul T7. a) $S = \frac{m_A}{K_y \cdot \Delta Y_{med} \cdot \tau}$ sau $S = \frac{m_A}{K_x \cdot \Delta X_{med} \cdot \tau}$; **b)** $V_u = \frac{S}{\sigma \cdot \psi}$, $H_u = \frac{V_u}{A_{col}} = \frac{V_u}{0.785 \cdot D_{col}^2}$

Semnificația mărimilor: S - suprafața de transfer necesară absorbției cantității m_A de substanță, m^2 ; K_y, K_x - coeficient total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, respectiv, lichidă, $kmol A / m^2 \cdot h \cdot kmol A / kmol gaz(lichid)$, ΔY_{med} , ΔX_{med} - forța motoare medie în raport cu faza gazoasă, respectiv lichidă, $kmol A / kmol gaz(lichid)$, τ - timpul, h ; V_u - volumul umpluturii, m^3 ; σ - suprafața

specifică a umpluturii, m^2/m^3 , ψ -coeficient de umezire al umpluturii; A_{col} -secțiunea coloanei, m^2 ; D_{col} -diametrul coloanei, m .

Subiectul T8. a) Umiditatea relativă a gazelor, φ , este raportul între presiunea reală a vaporilor p_{vap} . și presiunea de saturație (maximă) p_{sat} . la temperatura considerată.

$$\varphi = p_{vap.} / p_{sat.}$$

Umiditatea relativă este o mărime adimensională, având valoarea maximă $\varphi = 1$ (100%), când amestecul este saturat cu vapori. Gazele perfect uscate au umiditatea relativă $\varphi = 0$.

b) Consumul specific de gaz (aer) l pentru un uscător teoretic reprezintă cantitatea necesară pentru a îndepărta 1 kg de umiditate (vapori) din materialul supus uscării. Acesta se determină din variația umidității absolute între intrarea fazei gazoase în uscător x_{in} . și ieșirea din uscător x_f :

$$l = \frac{1}{x_f - x_{in}} \quad [\text{kg gaz/kg um.}]$$

Subiectul T9. Diferența maximă de temperatură Δt_M se înregistrează la intrarea agentului cald în zona de uscare: $\Delta t_M = t_1 - t_{sat}$. Diferența minimă de temperatură Δt_m corespunde ieșirii agentului din zona de uscare: $\Delta t_m = t_2 - t_{sat}$.

Forța motoare medie în raport cu temperatura $\Delta t_{med.}$ se calculează utilizând relația logaritmică și se exprimă în unități de temperatură: $\Delta t_{med.} = \frac{\Delta t_M - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_M}{\Delta t_m}}$, [$^{\circ}C$].

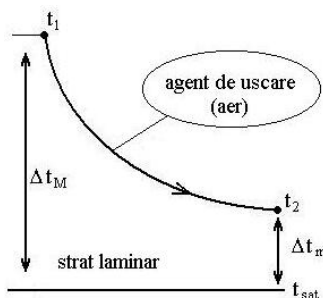
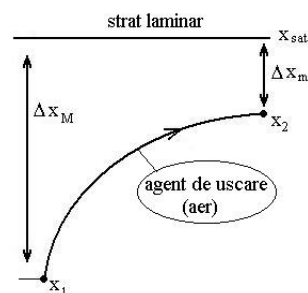


Diagrama diferenței de temperatură între agentul de uscare și material



Umiditatea absolută a fazei gazoase în contact cu materialul umed

Diferența maximă de umiditate între material și agentul de uscare se înregistrează la intrarea agentului cald în zona de uscare: $\Delta x_M = x_{sat.} - x_1$. Potențialul minim Δx_m corespunde ieșirii agentului din zona de uscare: $\Delta x_m = x_{sat.} - x_2$. În raport cu cele două diferențe de umiditate se calculează diferența medie logaritmică: $\Delta x_{med.} = \frac{\Delta x_M - \Delta x_m}{\ln \frac{\Delta x_M}{\Delta x_m}}$, $kg \text{ um./kg gaz}$.

Subiectul T10. Extracția este un proces de separare a componentelor unui amestec lichid sau solid pe baza diferenței de solubilitate într-un anumit solvent lichid. În mod obișnuit, procesul decurge în 3 etape:

P4. amestecarea materiei prime (F) cu solventul (S) rezultând amestecul ternar nemiscibil (M):

$$F + S = M$$

P5. separarea amestecului ternar (M) în extractul (E) și rafinatul (R). Extractul conține în proporție foarte mare solventul și componentele dizolvate, iar rafinatul conține componentele nedizolvate și o mică parte din solvent: $M = E + R$

P6. purificarea fracțiunilor rezultate (E și R) prin îndepărtarea solventului:

- a. din extract: $E = E_p + S_E$, E_p - extract produs (nu conține solvent), S_E - solvent eliminat din extract;
- b. din rafinat: $R = R_p + S_R$, R_p - rafinat produs (nu conține solvent), S_R - solvent eliminat din rafinat;

Aplicații

Subiectul A1. Frațiile molare ale celor două componente în faza lichidă se calculează cu relațiile Raoult-Dalton:

$$x_1 = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2} = \frac{700 - 580}{920 - 580} = 0.353, \text{ respectiv,}$$

$$x_2 = \frac{P_1 - P}{P_1 - P_2} = \frac{920 - 700}{920 - 580} = 0.647; \quad \text{sau } x_2 = 1 - x_1 = 0.647$$

Frațiile molare ale celor două componente în faza de vapori se calculează cu relațiile Dalton, respectiv Raoult:

$$p_1 = y_1 \cdot P = x_1 \cdot P_1 \Rightarrow y_1 = x_1 \cdot \frac{P_1}{P} = 0.353 \cdot \frac{920}{700} = 0.464$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.536$$

$$\text{Volatilitatea relativă este: } \alpha = \frac{P_1}{P_2} = \frac{920}{580} = 1.59.$$

Subiectul A2. Din ecuația liniei de operare pentru partea superioară a coloanei se determină valoarea cifrei de reflux R și concentrația distilatului x_D , pe baza identificării coeficienților ecuațiilor liniilor de operare:

$$\text{din } y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1}, \quad \text{rezultă :}$$

$$\frac{R}{R+1} = 0.86 \Rightarrow R = 6.14, \quad \text{și} \quad \frac{x_D}{R+1} = 0.13 \Rightarrow x_D = 0.93.$$

Din ecuația liniei de operare pentru partea inferioară a coloanei se determină alimentarea specifică F' și compoziția reziduului din blaz x_W :

$$\text{din } y = \frac{R + F'}{R + 1} \cdot x - \frac{F' - 1}{R + 1} \cdot x_W, \quad \text{rezultă :}$$

$$\frac{R + F'}{R + 1} = 1.32 \Rightarrow F' = 3.28, \quad \text{și} \quad \frac{F' - 1}{R + 1} \cdot x_W = 0.0065 \Rightarrow x_W = 0.02.$$

Cunoscând valoarea alimentării specifice F' se poate calcula debitul de materie primă F precum și compoziția acesteia x_F :

$$F' = \frac{F}{D}, \quad \Rightarrow F = 3.28 \cdot 85 = 278.8 \frac{\text{kmol}}{\text{h}};$$

$$F' = \frac{x_D - x_W}{x_F - x_W}, \quad \Rightarrow x_F = 0.297.$$

Din ecuația bilanțului de materiale global se obține debitul molar al reziduului:

$$F = D + W; \quad \Rightarrow W = 278.8 - 85 = 193.8 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}.$$

Din bilanțul de materiale al deflegmatorului se determină debitul refluxului L , debitul refluxului intern L' , respectiv, debitul de vapori V :

$$R = \frac{L}{D}; \quad \Rightarrow L = 6.14 \cdot 85 = 521.9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}},$$

$$L' = L + F = 521.9 + 278.8 = 800.7 \frac{\text{kmol}}{\text{h}},$$

$$V = L + D = (R + 1) \cdot D = 7.14 \cdot 85 = 606.9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}.$$

Subiectul A3. Cantitatea molară de aer se poate calcula din volumul aerului și volumul molar, exprimate în aceleași condiții de temperatură și presiune. Se face corecția volumului molar pentru condițiile precizate ($t=15^\circ\text{C}$ și $P=650 \text{ mmHg}$):

$$V_M = V_M^0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} = 22.4 \cdot \frac{760}{650} \cdot \frac{288}{273} = 27.63 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Pentru calculul fracției molare relative a vaporilor de alcool etilic în aer se determină, în prealabil, cantitatea celor două componente ale sistemului, exprimată în kmol.

P7. cantitatea de alcool etilic:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{138 \cdot 10^{-3}}{46} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}$$

P8. cantitatea de aer:

$$n_{aer} = \frac{V_{aer}}{V_M} = \frac{1}{27.63} = 3.62 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}$$

P9. fracția molară relativă a alcoolului etilic:

$$Y_A = \frac{n_A}{n_{aer}} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{3.62 \cdot 10^{-2}} = 8.29 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kmol EtOH}}{\text{kmol aer}}$$

Subiectul A4. Concentrația molară relativă a amestecului gazos, la baza coloanei este:

$$Y_b = \frac{n_{acet.}}{n_{aer}} = \frac{5}{50} = 0.1 \frac{\text{kmol acet.}}{\text{kmol aer}}$$

- concentrația molară relativă a amestecului gazos, la vârful coloanei este:

$$Y_v = (1 - \eta) \cdot Y_b = (1 - 0.94) \cdot 0.1 = 0.006 \frac{\text{kmol acet.}}{\text{kmol aer}}$$

- concentrația molară relativă a lichidului de la bază, în condiții de echilibru:

$$X_b^* = \frac{Y_b}{1.7} = \frac{0.1}{1.7} = 0.059 \frac{\text{kmol acet.}}{\text{kmol apa}}$$

- concentrația molară relativă a lichidului de la bază în condiții reale:

$$X_b = \frac{X_b^*}{1 + \varphi} = \frac{0.059}{1 + 0.52} = 0.039 \frac{\text{kmol acet.}}{\text{kmol apa}}$$

- concentrația molară a lichidului de stropire, $X_v = 0$;

- concentrația molară relativă a lichidului de la vârful coloanei, în condiții de echilibru:

$$X_v^* = \frac{Y_v}{1.7} = \frac{0.006}{1.7} = 0.0035 \frac{\text{kmol acet.}}{\text{kmol apa}}$$

- debitul molar de aer (gaz inert) la intrarea în coloană este:

$$G = 50 \frac{\text{kmol aer}}{\text{h}};$$

- debitul de acetonă absorbită, calculat din ecuația bilanțului de materiale:

$$n_{abs} = G \cdot (Y_b - Y_v) = 50 \cdot (0.1 - 0.006) = 4.7 \frac{kmol \text{ acet.}}{h} ;$$

- debitul apei de stropire, exprimat molar va fi:

$$L = \frac{n_{abs}}{X_b - X_v} = \frac{4.7}{0.039 - 0} = 120.5 \frac{kmol}{h} ;$$

- debitul molar minim al apei de stropire va fi:

$$L_{min} = \frac{n_{abs}}{X_b^* - X_v} = \frac{4.7}{0.059 - 0} = 79.7 \frac{kmol}{h}$$

- concentrația molară relativă a amestecului gazos de la vârful coloanei, în condiții de echilibru:

$$Y_v^* = 1.7 \cdot X_v = 1.7 \cdot 0 = 0$$

- concentrația molară relativă a amestecului gazos de la bază, în condiții de echilibru:

$$Y_b^* = 1.7 \cdot X_b = 1.7 \cdot 0.039 = 0.066 \frac{kmol \text{ acet.}}{kmol \text{ aer}}$$

Subiectul A5.

a) Se determină debitele de umiditate îndepărtată, respectiv, de material final:

$$U = m_i \cdot \frac{u_i - u_f}{100 - u_f} = 1300 \cdot \frac{40 - 6}{100 - 6} = 470.2 \text{ kg/h}$$

$$m_f = m_i - U = 1300 - 470.2 = 829.8 \frac{kg}{h}$$

b) Debitul de aer se calculează ca produs între consumul specific (l) și debitul de umiditate (U):

$$L = l \cdot U = 65 \cdot 470.2 = 30563 \text{ kg/h}$$

c) Căldura necesară încălzirii aerului în calorifer:

$$Q_{nec} = L \cdot (H_{fm} - H_{in}) = \frac{30563}{3600} \cdot (150 - 80) = 594.3 \text{ kW} .$$

AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE ȘI OPTIMIZĂRI

1. În ce constă automatizarea unui proces tehnologic? Care sunt elementele componente ale unui sistem automat? Ce se înțelege prin element de reglare?

R: Automatizarea a unui proces tehnologic constă în dotarea instalației tehnologice cu anumite echipamente tehnice, în vederea efectuării automate a operației de conducere a procesului în condiții prestabilite.

Un sistem automat este alcătuit din procesul tehnologic și ansamblul de echipamente tehnice ce constituie dispozitivul de automatizare.

Orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informație se numește element de reglare.

2. Care este proprietatea fundamentală a sistemelor în circuit închis? Dar a celor în circuit deschis?

R: Sistemele în circuit închis au proprietatea fundamentală de a-și compara continuu starea curentă cu o anumită stare de referință cunoscută și, atunci când constată apariția unor diferențe între aceste două stări, emit comenzi adecvate pentru eliminarea abaterilor ivite.

Sistemele în circuit deschis au proprietatea fundamentală de a observa în permanență evoluția perturbațiilor și atunci când constată modificări emit comenzi de compensare a efectului perturbațiilor simultan cu acțiunea acestora.

3. În ce constă comportarea la transfer a unui sistem de reglare automată?

R: Comportarea la transfer a unui sistem de reglare automată reprezintă ansamblul alcătuit din comportarea statică și dinamică a acestuia.

Comportarea statică este caracterizată prin faptul că mărimile de intrare și de ieșire nu se modifică în timp. Din punct de vedere matematic, comportarea statică este caracterizată prin relația $e = f(i)$. Reprezentarea grafică a acestei relații constituie caracteristica statică.

Comportarea dinamică caracterizează situația în care mărimile de intrare și de ieșire devin funcții de timp. Din punct de vedere matematic, comportarea dinamică este caracterizată prin relația $e(t) = f[i(t)]$. Reprezentarea grafică a acestei relații constituie caracteristica dinamică.

4. Care sunt elementele funcționale de bază ale unui dispozitiv de automatizare?

R: Dispozitivul de automatizare cuprinde trei elemente funcționale de bază: elementul de măsurare, elementul calculator sau regulatorul și elementul de execuție.

5. Care sunt cele mai frecvent utilizate traductoare de temperatură? Care este principiul lor de funcționare?

R: Cele mai frecvent utilizate traductoare de temperatură sunt: termocuplul și termorezistența.

Funcționarea termocuplului se bazează pe fenomenul termoelectric (efectul Seebeck), respectiv pe variația tensiunii termoelectromotoare la bornele sale în funcție de temperatură.

Principiul de funcționare al termorezistenței se bazează pe variația rezistenței electrice a unui conductor sau semiconductor cu variația temperaturii.

6. La baza deducerii modelelor matematice analitice ale proceselor chimice stau ecuațiile de bilanț a proprietății (specie moleculară, masă, energie, etc.). Prezentați forma generală a acestor ecuații.

$$R.: \begin{bmatrix} \text{Acumularea în} \\ \text{interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Transport} \\ \text{spre interior prin} \\ \text{supraf.sis t.} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Transport} \\ \text{spre exterior prin} \\ \text{supraf.sis t.} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Generarea în} \\ \text{interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Consumul} \\ \text{în interiorul} \\ \text{sistemului} \end{bmatrix}$$

7. Complexitatea modelelor analitice se poate reduce prin formularea unor ipoteze simplificatoare asupra modului în care sistemul este parcurs de către fluxul de proprietate (materie, energie, etc.). Precizați și definiți modelele ideale de flux.

R.:

- modelul de amestecare ideală - în interiorul sistemului nu există gradient de proprietate (exemplu : vase de reacție cu amestecare puternică a masei materiale) ;
- modelul de deplasare ideală (curgere tip piston) - în direcția deplasării nu există nici un fel de amestecare iar pe direcția perpendiculară deplasării există amestecare perfectă (exemplu : reactoare tubulare de diametru mic și lungime mare).

8. Definiți estimatorul celor mai mici pătrate pentru cazul unui proces cu o intrare și o ieșire (se dispune de “n” seturi de date), dependența dintre ieșire și intrare fiind liniară.

R. În cazul dependenței liniare (intrare u , ieșire y) $y = a_0 + a_1 \cdot u$ (8.1),

pentru setul de date: $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$,

conform estimatorului celor mai mici pătrate, suma patratelor abaterii valorilor măsurate \hat{y}_i de la valorile y_i calculate pe baza relației (8.1) trebuie să fie minimă:

$$F(a_0, a_1) = [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 u_n)]^2 = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 u_i)]^2 = \min.$$

Coefficienții a_0 și a_1 se determină din sistemul obținut prin egalarea cu zero a derivatelor parțiale de ordinul I ale lui F .

9. Definiți funcția scop și precizați două din criteriile economice care se utilizează ca și criterii de optimizare.

R. Funcția scop este expresia matematică a criteriului de optimizare și arată dependența dintre mărimea a cărei valoare trebuie adusă la optim și variabilele procesului (interdependența acestora este exprimată prin modelul matematic). Criterii economice: profitul, durata de recuperare a investiției.

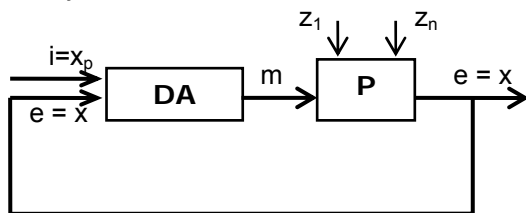
10. Definiți etapele care se parcurg în cazul căutării optimului pentru o funcție scop multivariabilă (în cazul metodelor numerice de căutare):

R. Etape:

- fixarea unui punct de pornire (vector de start) în spațiul variabilelor;
- căutarea efectivă a optimului printr-un algoritm specific fiecărei metode;
- oprirea căutării pe baza unui “criteriu de stop” – distanța dintre ultimii doi vectori de poziție ai variabilelor să fie mai mică decât precizia dorită de localizare a optimului.

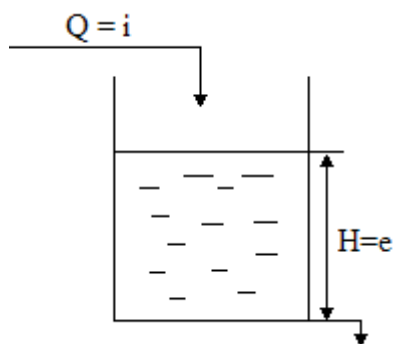
Aplicații:

1. Construiți schema bloc a unui sistem de reglare automată (sistem în circuit închis). Specificați semnificația notațiilor folosite.



R:

DA – dispozitiv de automatizare; P – proces; $i=x_p$ – mărime de intrare; valoarea prescrisă a parametrului reglat; $e=x$ – mărimea de ieșire; parametru reglat; m – mărime de execuție; z_1, \dots, z_n – mărimi de perturbație.



2. Fie vasul cu scurgere liberă redat schematic în figura de mai jos. Caracterizați comportarea la transfer a acestui vas (ecuația comportării statice respectiv dinamice) știind că:

- vasul cu scurgere liberă are comportarea unui element proporțional de ordinul I, iar caracteristica sa statică este liniară;

- în regim staționar, unui debit de alimentare de 9 l/h îi corespunde un nivel în vas de 9,4 cm, iar unui debit de 27 l/h îi corespunde un nivel în vas de 32 cm;
- pentru un semnal treaptă de 20 l/h, nivelul H crește de la 5 cm la 27 cm, iar constanta de timp T este de 120 sec.

R: Ecuația care exprimă comportarea statică a elementelor proporționale este de forma: $e = K \cdot i$, unde: K – coeficient de transfer.

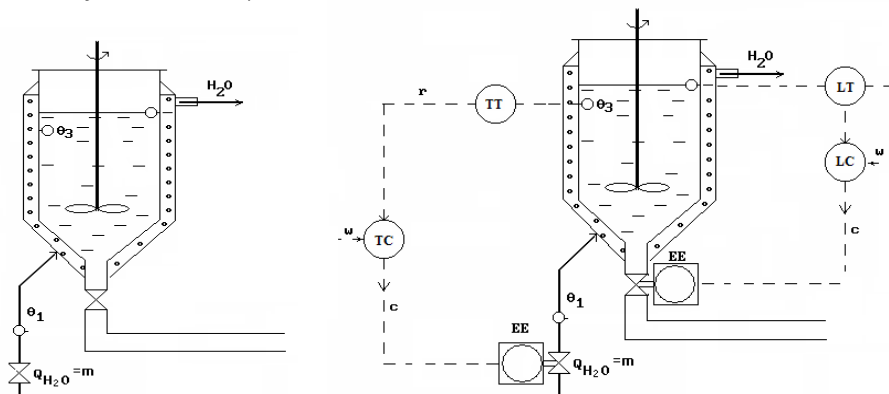
Coeficientul de transfer K se calculează cu relația: $K = \frac{\Delta e}{\Delta i} = \frac{32 - 9,4}{27 - 9} = 1,25 \frac{\text{cm}}{\text{l/h}}$

Ecuația comportării statice a vasului cu scurgere liberă este: $H = 1,25 \cdot Q$.

Comportarea dinamică a unui element proporțional de ordinul I ca urmare a modificării variabilei de intrare sub formă de semnal treaptă este descrisă prin următoarea ecuație: $e(t) = k \cdot i_0 \cdot (1 - \varepsilon^{-t/T})$, unde $k \cdot i_0$ – variația totală a nivelului ca urmare a aplicării semnalului treaptă cu valoarea $i_0 = 27 - 5 = 22$; T – constanta de timp, ε - exponențială.

Ecuația comportării dinamice a vasului cu scurgere liberă este: $H(t) = 22 \cdot (1 - \varepsilon^{-t/120})$.

3. Construiți schema de automatizare a reactorului cu manta redat în figura de mai jos (reglarea automată a temperaturii și a nivelului).



R:

4. Fie un proces cu o intrare u și o ieșire y , dependentă dintre ieșire și intrare fiind de forma:

$y = k \cdot e^{a \cdot u}$ (A.4.1). Se dispune de „n” seturi de date: $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$. Prezentați modul de calcul al coeficienților „k” și „a” utilizând estimatorul celor mai mici pătrate.

R. Prin logaritmare, relația (A.4.1) devine liniară. În sistemul rezultat din egalarea cu zero a derivatelor parțiale de ordinul I ale expresiei estimatorului celor mai mici pătrate, în locul valorilor \hat{y}_i (valorilor măsurate ale ieșirii) se introduce $\ln(\hat{y}_i)$: $F(k, a) = \sum_{i=1}^n [\ln(\hat{y}_i) - (\ln(k) + a \cdot u_i)]^2 = \min$.

Rezultă sistemul:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln(k) \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \ln(\hat{y}_i) \\ \sum \ln(\hat{y}_i) \cdot u_i \end{bmatrix}$$

5. Fie funcția scop (de o singură variabilă independentă) $F(x)$, cu x definit în intervalul standard $[0, 1]$. Precizați valoarea intervalului de incertitudine după „n” evaluări ale funcției scop în cazul utilizării metodei secțiunii de aur și tehnica de cautare a optimului.

R. Metoda secțiunii de aur este o metodă de cautare care se bazează pe utilizarea raportului secțiunii de aur (0,618...) în plasarea punctelor în care se realizează evaluarea funcției scop. Particularitatea (avantajul) metodei constă în faptul că, la fiecare secvență de cautare, este necesar să fie calculată valoarea funcției într-un singur punct, în celălalt punct ea fiind cunoscută de la secvența precedentă. La un pas oarecăr „k”, segmentul cu care se face plasarea perechii secvențiale are valoarea $d_k = (0,618...) \cdot k$. Numărul de valori atribuite variabilei după „k” secvențe este $n = k + 1$ și deci intervalul de incertitudine după n evaluări ale funcției scop este $l_n = (0,618...) \cdot n^{-1}$.

REACTOARE

1. Precizati factorii care determina functionarea si caracteristicile unui reactor.

R:

- a) caracteristicile termodinamice si cinetice ale transformarii chimice;
- b) hidrodinamica mediului de reactie (circulatia fluidelor in reactor si modul de punere in contact al fazelor);
- c) caracteristicile proceselor de transfer de masa si caldura;

1. Clasificarea reactoarelor pe baza fazelor prezente in reactor.

R:

- o Reactoare omogene (monofazice): in reactor este prezenta o singura faza, gazoasa sau lichida
- o Reactoare heterogene (multifazice) – in reactor sunt prezente cel putin doua faze:
 - i. *bifazice*: gaz si lichid, lichid si lichid, gaz si solid, lichid si solid
 - ii. *multifazice*: gaz, lichid si solid (faza solida se poate referi la un catalizator, la un reactant sau, in cazul celor trifazice, la un inert folosit pentru crearea suprafetei de contact).

2. Intr-un reactor cu amestecare perfecta in regim izoterm are loc o reactie de tipul $A \rightarrow B$ (ordinul 1, viteza de reactie avand forma $v_R = k \cdot C_A$). Prezentați bilanțul de materiale in regim dinamic pentru reactantul A.

R:

Fie r_A productia/consumul din A în unitatea de volum si pe unitatea de timp [$\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$]. Cum $v_R = k \cdot C_A$, si deci, pentru o singura reactie in care A este implicat rezulta $r_A = -v_R$. Alte notatii V – volumul masei de reactie, F_0 – debitul de intrare, F – debitul de iesire (ambele in [m^3/s]), C_{A0} , C_A – concentratiile lui A la intrarea/iesirea din reactor, [kmol/m^3]:

$$\frac{d(V \cdot C_A)}{dt} = F_0 \cdot C_{A0} + V \cdot r_A - F \cdot C_A$$

3. Precizati in ce consta metoda experimentală de determinare a distributiei duratelor de stationare.

R.:

Metoda experimentală de evaluare a distributiei duratelor de stationare (DDS) consta in a aplica, cu ajutorul unui trasor, un semnal la intrarea sistemului fara a perturba curgerea si a observa evolutia trasorului la iesirea din sistem (asa-numitul “raspuns” al sistemului).

4. Prezentați etapele de desfasurare a unei sarje intr-un reactor discontinuu.

R.: Desfasurarea unei sarje intr-un reactor discontinuu poate fi divizata in cinci etape:

- a. Incarcarea reactivilor
- b. Aducerea la conditiile cerute de presiune si temperatura a amestecului de reactie
- c. Desfasurarea reactiei
- d. Reintoarcerea la conditii normale de temperatura si presiune
- e. Golirea si curatirea reactorului

5. Precizati caracteristicile regimurilor termice in care pot fi operate reactoarele.

R.: Regimuri termice de operare a reactoarelor:

- b. regim izoterm – în acest caz trebuie să se mențină temperatura constantă în reactor prin preluarea/cedarea de căldură (în timp, pentru reactoarele discontinue, în lungul reactorului pentru reactoarele tubulare operate în regim staționar).
 - c. regim adiabat – nu există schimb de căldură cu exteriorul – acest regim se aplică la unele reacții (slab și moderat) exoterme, căldura astfel degajată fiind folosită la ridicarea temperaturii de reacție.
 - d. regim neizoterm-neadiabat – în acest caz căldura transferată este diferită de zero, iar pe de altă parte nu se urmărește să se mențină o temperatură constantă în reactor. De obicei se caută ca evoluția temperaturii în reactor (în timp sau/si spațiu) să satisfacă un anumit criteriu de optimizare.
6. Prezentați principalele categorii de modele dezvoltate pentru descrierea desfășurării proceselor catalitice în strat fix.

R.:

- modele pseudo-omogene:
 - nu iau în considerare existența gradientilor de concentrație și temperatura între fazele gazoasă și solidă, stratul este considerat un mediu izotrop;
 - ecuațiile de conservare au forma celor de la reactoarele omogene, fapt ce corespunde situației fizice în care întreaga suprafață internă a particulei de catalizator ar fi expusă condițiilor de concentrație și temperatura din faza gazoasă. În cazul în care acest lucru nu corespunde realității, pentru îmbunătățirea adecvantei modelului se folosește factorul de eficacitate
- modele heterogene:
 - iau în considerare existența gradientilor de concentrație și temperatura între faze, permițând calculul profilelor de concentrație și temperatura în ambele faze, gazoasă și solidă;
 - ecuațiile de conservare în direcție axială (uneori și radială!) se dezvoltă distinct pentru fiecare fază, în cazul solidului putându-se avea în vedere și profilele în interiorul particulei de catalizator (în acest ultim caz nu se mai folosește factorul de eficacitate).

7. Prezentați modul de calcul al coeficientului de difuziune efectivă în cazul catalizatorilor poroși:

R: Coeficientul de difuziune efectivă descrie procesul de difuziune al reactanților și al produsilor de reacție prin porii particulei de catalizator.

$$D_e = \frac{D_A \cdot \varepsilon_p}{\bar{\tau}}$$

În relația de mai sus:

- D_A este coeficientul de difuziune moleculară;
- ε_p este porozitatea particulei - raportul dintre volumul spațiului gol și volumul total al particulei de catalizator;
- $\bar{\tau}$ este tortuozitatea, raportul dintre distanța pe care o moleculă trebuie să o parcurgă între două puncte și distanța cea mai scurtă dintre cele două puncte;

8. Prezentați expresia generală a vitezei etapelor de suprafață (adsorbție, reacție, desorbție) în cazul catalizatorilor poroși.

R:

Forma generală:

$$v_{RA} = \frac{(factor \text{ cinetic}) \cdot \left(\frac{potential_de_desf. \quad a_procesului}{proportional_cu_departarea \quad de_echilibru} \right)}{(termen_de_adsorbție)^n}$$

9. Absorbție însoțită de reacție chimică: precizați efectele reacției chimice în faza lichidă asupra vitezei globale de desfășurare a procesului.

R:

În cazul unei reacții chimice în fază lichidă se disting două efecte: consumarea unui component printr-o reacție chimică duce la scăderea concentrației sale din miezul lichidului. În cazul desorbției, reacția chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit mărindu-i concentrația în lichid. În ambele cazuri, desfășurarea reacției chimice duce la mărirea forței motrice de desfășurare a procesului. Un al doilea efect se referă la mărirea coeficientului de transfer de masă raportat la faza lichidă, amplificarea putând fi atât de mare încât controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase.

APLICATII

A1. a) Definiți următorii parametri care caracterizează transformările chimice:

- o Conversie: X_A
- o Randament: $\eta_{P/A}$
- o Selectivitate: $\sigma_{P/A}$

b) Pentru o transformare $A \rightarrow$ produși se cunosc: N_{A0} (nr. moli A inițial)=6, N_{Af} (nr. moli A final)=1, N_P (nr. mol produs P formați)=4.

Sa se calculeze valorile celor trei parametri și relația dintre ei.

R:

$$a) X_A = \frac{N_{A0} - N_{Af}}{N_{A0}}, \eta_{P/A} = \frac{N_P}{N_{A0}}, \sigma_{P/A} = \frac{N_P}{N_{A0} - N_{Af}}, \eta_{P/A} = \sigma_{P/A} * X_A$$

$$b) X_A = \frac{6-1}{6} = 0,833 \text{ (83,3\%)}, \eta_{P/A} = \frac{4}{6} = 0,666 \text{ (66,6\%)}, \sigma_{P/A} = \frac{4}{6-1} = 0,800 \text{ (80\%)}$$

$$\text{sau: } \eta_{P/A} = 0,833 * 0,80 = 0,666 \text{ (66,6\%)}$$

A2. Circulația unui fluid într-un reactor continuu a fost studiată cu ajutorul unei experiențe pe baza semnalului treaptă. Pentru o anumită valoare a debitului de alimentare au fost obținute următoarele concentrații ale traserului la ieșirea din reactor:

Timpul $t, [s]$	0	5	10	20	30	40	50	70	80	95	100	110
Conc. traser $[g/dm^3]$	0	0,062	0,19	0,59	1,18	2,26	3,91	5,46	5,86	6,20	6,20	6,20

Sa se determine valorile funcției de repartiție integrală a distribuției $F(t)$ pentru valorile timpului la care se detin date experimentale.

R:

Pentru rezultatele experimentale obtinute cu semnal treapta, valorile functiei F(t) se obtin direct prin impartirea concentratiei la un moment dat prin valoarea saltului C₀: $F(t) = \frac{C}{C_0}$. Se constata ca dupa un timp suficient de mare valorile concentratiei tratorului raman constante, rezulta ca: C₀=6,2 g/l

Timp,[s]	0	5	10	20	30	40	50	70	80	95	100	110
F(t)	0	0,01	0,031	0,095	0,190	0,365	0,631	0,881	0,945	1,00	1,00	1,00

A3. Reacția în fază gazoasă $A \rightleftharpoons P + R$ are loc în prezența unui inert în condiții izoterme la 790 °C și 3 bari. Sa se calculeze conversia la echilibru pentru cazul în care în amestecul inițial sunt prezenți doar reactantul A și inertul (fracțiile molare egale). Se cunoaște K_p = 1,006 bar.

R:

Fie y_i fracția molară a componentului "i" la echilibru (P_i – presiuni parțiale, P presiunea totală). Constanta de echilibru bazată pe fracții molare are expresia :

$$K_y = \frac{y_P \cdot y_R}{y_A} = \frac{\frac{P_P}{P} \cdot \frac{P_R}{P}}{\frac{P_A}{P}} = \frac{P_P \cdot P_R}{P_A} \cdot \frac{1}{P} \text{ și deci}$$

$$K_y = K_p \cdot \frac{1}{P}$$

$$K_y = 1,006 \cdot \frac{1}{3} = 0,335$$

Bilantare pentru echilibru (x_e – conversia la echilibru):

	A	P	R	inert	Total
Inițial	1	0	0	1	2
Echilibru	1 - x _e	x _e	x _e	1	2 + x _e

În consecință, la echilibru:

$$y_A = \frac{1 - x_e}{2 + x_e} \quad ; \quad y_P = \frac{x_e}{2 + x_e} \quad ; \quad y_R = \frac{x_e}{2 + x_e} \quad \Rightarrow \quad K_y = \frac{\frac{x_e^2}{(2 + x_e)^2}}{\frac{1 - x_e}{2 + x_e}} = \frac{x_e^2}{2 - x_e - x_e^2}$$

Având în vedere valorile numerice menționate mai sus, conversia la echilibru rezulta prin rezolvarea următoarei ecuații algebrice de gradul 2:

$$1,335 \cdot x_e^2 + 0,335 \cdot x_e - 0,67 = 0$$

A4. În soluții apoase de uree are loc reacția de transformare a acesteia în biuret. Cinetica reacției este de ordinul II iar constanta de viteză are valoarea (la 80°C):

$$k = 2,38 \cdot 10^{-5} \quad \frac{m^3}{kmol \cdot h}$$

Considerând că o soluție apoasă de uree cu concentrația de 20 kmol/m³ este depozitată într-un rezervor cu amestecare asimilabil cu un reactor discontinuu, să se calculeze durata limită de depozitare astfel încât procentul de uree descompusă să fie sub 1%.

R :

Expresia vitezei de reacție (c_A – concentrația molară a ureei):

$$v_R = k \cdot c_A^2 = k \cdot c_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2$$

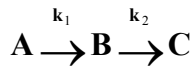
Expresia timpului de reacție în funcție de conversie :

$$t = -c_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = -c_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-k \cdot c_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2} = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$$

Pentru conversia finala $X_{Af}=0.01$, se obtine (ecuatia 14):

$$t = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \frac{X_{Af}}{1 - X_{Af}} \frac{1}{2.38 \cdot 10^{-5} \cdot 20} \frac{0.01}{0.99} \approx 21 \text{ ore}$$

A5. Intr-un reactor tubular operat in regim adiabatic au loc reacțiile:



Reacțiile sunt reacții ireversibile de ordinul I, vitezele de reacție având expresiile: $v_{R1} = k_1 \cdot c_A$ $v_{R2} = k_2 \cdot c_B$, entalpiile de reacție fiind ΔH_{R1} și ΔH_{R2} .

$$\text{Nota: } k_1 = k_{10} \cdot e^{-\frac{E_1}{R \cdot T}} \quad k_2 = k_{20} \cdot e^{-\frac{E_2}{R \cdot T}}$$

In relațiile de mai sus:

$k_1, k_2 =$ constantele de viteză de reacție;

$E_1, E_2 =$ energii de activare;

Sa se prezinte ecuațiile diferențiale care descriu modificarea compoziției și a temperaturii în lungul axei în regim staționar.

R :

Consumul/productia din fiecare component:

$$r_A = -k_1 \cdot C_A$$

$$r_B = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B$$

$$r_C = k_2 \cdot C_B$$

Având în vedere regimul staționar, deci absența acumulării, și expresiile consumului/productiei din fiecare component, se obtine (h – coordonata axiala):

$$\frac{dC_A}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_A$$

$$\frac{dC_B}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_B$$

$$\frac{dC_C}{dh} = \frac{1}{w} \cdot r_C$$

In ceea ce privește modificarea temperaturii, dacă se consideră că reactorul nu efectueaza schimb de caldura cu exteriorul (regim adiabatic), din ecuația se obține :

$$\frac{dT}{dh} = \frac{v_{R1}}{w \cdot \rho \cdot c_S} (-\Delta H_{R1}) + \frac{v_{R2}}{w \cdot \rho \cdot c_S} (-\Delta H_{R2})$$

unde ΔH_{R1} și ΔH_{R2} sunt entalpiile de reacție (kJ/kmol).

Avand in vedere cinetica se obtine:

$$\frac{dT}{dh} = \frac{k_1 \cdot C_A}{w \cdot \rho \cdot c_S} (-\Delta H_{R1}) + \frac{k_2 \cdot C_B}{w \cdot \rho \cdot c_S} (-\Delta H_{R2})$$

Profilul compoziției și al temperaturii în lungul axei se obține prin integrarea simultană a ecuațiilor de mai sus (derivatele pentru concentrații și temperatura), pornind de la condițiile inițiale ($h=0$, reactantii nu sunt prezenti la intrarea în reactor) : $C_A(0)=C_{A0}$, $C_B(0)=0$, $C_C(0)=0$ și $T(0)=T_0$.

ANALIZA SI CONTROL

1. Ce este un spectru electronic al unui compus?

Răspuns: Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variației unui parametru legat de absorbția energiei radiante din domeniul UV-VIZ (exemplu: absorbție, extincție, transmisie) în funcție de lungimea de undă sau de frecvență.

2. Ce este un cromofor în spectroscopia UV-VIZ? Dați exemple de cromofori.

Răspuns: Cromoforul este sistemul ce conține electronii (de obicei n sau π) datorită cărora are loc absorbția de energie radiantă în domeniul vizibil și ultraviolet. Exemple de cromofori: cromoforul etilen, carbonil, nitril, nitro etc.

3. Ce fel de tranziții au loc la iradierea moleculei cu radiație din domeniul UV-VIZ? Dați exemple.

Răspuns: La iradierea moleculei cu radiație din domeniul UV-VIZ au loc tranziții electronice. Exemple de tranziții electronice: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

4. Scrieți și definiți fiecare termen al legii Lambert-Beer. Specificați și unitățile de măsură pentru fiecare termen.

Răspuns: $E = \epsilon \cdot l \cdot c$;

4. E este extincția sau adsorbția; este un parametru adimensional

5. ϵ este coeficientul molar de extincție sau adsorbivitate molară exprimată în $[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$

6. l este grosimea cuvei exprimată în $[cm]$

7. c este concentrația molară a probei exprimată în $[mol/L]$

5. Câte tipuri de vibrații întâlnim la o legătură chimică dintr-o moleculă atunci când este iradiată cu radiație din domeniul infraroșu?

Răspuns: O legătură chimică dintr-o moleculă poate avea două tipuri de mișcări de vibrație :

1) vibrație de întindere, numită și **vibrație de valență**, întrucât are loc de-a lungul legăturii (a valenței) notată cu ν ;

2) **vibrație de deformare** prin care se deformează unghiul valențelor notată cu δ atunci când deformarea unghiului de valență are loc în plan și cu γ când deformarea are loc în afara planului.

6. Exprimați cu ajutorul legii lui Hooke vibrația de valență ce apare de-a lungul unei legături chimice. Definiți fiecare termen al acestei relații și unitățile de măsură pentru fiecare.

Răspuns: Legea lui Hooke pentru vibrația de valență ce apare de-a lungul unei legături chimice este:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

unde $\tilde{\nu}$ este numărul de undă exprimat în $[cm^{-1}]$, c este viteza luminii exprimată în $[cm \cdot s^{-1}]$ (pentru a rezulta $\tilde{\nu}$ în cm^{-1}), k este constanta de forță (tăria legăturii) exprimată în $[N \cdot m^{-1}]$, iar μ este masa redusă a celor 2 atomi. Masa redusă a unui sistem format din două particule cu masele m_1 și respectiv m_2 , exprimate în $[kg]$, este: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

7. Ce este un spectru RMN al unui compus?

Răspuns: Spectrul RMN este reprezentarea grafică a absorbției de energie electromagnetică din domeniul undelor radio (60 MHz÷1050 MHz) de către nucleele probei în funcție de câmpul magnetic aplicat.

8. Ce reprezintă teoretic deplasarea chimică în spectroscopia RMN, ce indică ea, cum se determină practic și în ce unități se exprimă?

Răspuns: Diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului idealizat lipsit de învelișul electronic și în afara influenței unor câmpuri magnetice induse în molecula și frecvența reală de rezonanță a fiecărui nucleu din moleculă se numește **deplasare chimică**.

Deplasare chimică indică poziția din spectru a semnalului fiecărui nucleu.

Practic deplasarea chimică se determină ca raportul dintre diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului din probă și frecvența de rezonanță pentru nucleul din substanța de referință și frecvența de lucru a aparatului. Această valoare având ordinul de 10^{-6} se exprimă în mod obișnuit în părți per milion (ppm).

$$\text{Deplasarea chimică } (\delta) = \frac{\nu_{\text{probă}} \text{ (Hz)} - \nu_{\text{ref.}} \text{ (Hz)}}{\nu_{\text{aparat}} \text{ (MHz)}}$$

9. Ce reprezintă multiplicitatea unui semnal într-un spectru RMN și ce informații ne dă ea.

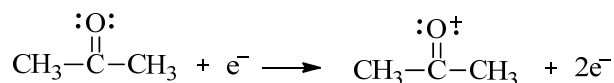
Răspuns: Multiplicitatea reprezintă scindarea fiecărui semnal în picuri de diferite intensități. Multiplicitatea ne spune câți protoni vicinali prezintă protonii de același tip sau protonul care a dat respectivul semnal.

10. Ce este un spectru de masă?

Răspuns: Un spectru de masă este reprezentarea grafică a abundenței relative a fragmentelor ionice (cationi și radicali cationi) ce rezultă în urma ionizării moleculelor, funcție de raportul masă pe sarcină m/z.

11. Ce este ionul molecular în spectrometria de masă și cum se formează? Dați exemplu de formarea ionului molecular pentru molecula de acetonă.

Răspuns: Radicalul cation care conține toți atomii moleculei originale minus un electron se numește **ion molecular**. El se formează în urma impactului dintre fluxul de electroni cu energie înaltă și molecula neutră.



12. Definiți picul molecular și respectiv picul de bază dintr-un spectru de masă?

Răspuns: Picul corespunzător ionului molecular se numește **pic molecular**. Celui mai abundent fragment (cation sau radical cation) i se atribuie valoarea 100% a abundenței relative și se numește **pic de bază**.

13. Ce este cromatografia și care este principiul care stă la baza separării cromatografice?

Răspuns: Cromatografia este o metodă de separare și analiză a substanțelor chimice din amestecuri, care se bazează pe interacțiunea diferențiată a doi sau mai mulți compuși de separat (numiți soluți) cu două faze cromatografice: faza mobilă și faza staționară.

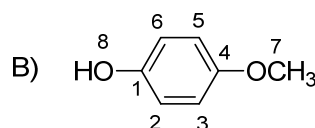
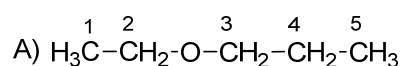
Principiul de bază al separării cromatografice constă în distribuția inegală a componentelor unui amestec între faza mobilă și faza staționară.

14. Ce reprezintă un detector cromatografic și care este rolul lui? Dați trei exemple de detectoare universale și trei de detectoare specifice.

Răspuns: Detectorul reprezintă, după coloana cromatografică, cea mai importantă parte a unui cromatograf, el realizând punerea în evidență a componentelor separate sub forma unor semnale electrice care pot fi integrate sau înregistrate. Exemple de detectoare:

- universale: detectorul de conductivitate termică (catarometru, TCD), detectorul cu ionizare în flacără (FID), detectorul cu spectrometru de masă;
- specifice: detectorul cu captură de electroni, detectorul cu flacără alcalină (sau detectorul N(azot)-P(fosfor)), detectorul flamfotometric.

15. Câte semnale vă așteptați să apară în spectrele ^1H -RMN și ^{13}C -RMN pentru compușii de mai jos? Arătați care este multiplicitatea și raportul intensității semnalelor pentru protonii din compușii de mai jos, într-un spectru ^1H -RMN.



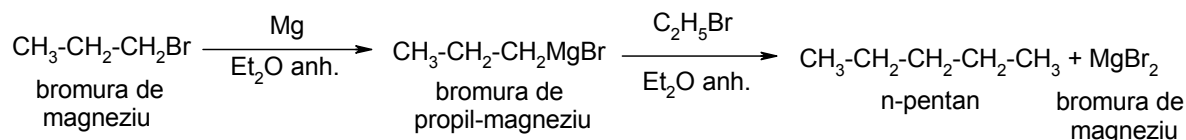
Răspuns: A) Apar 5 semnale în spectrul ^1H -RMN și 5 semnale în spectrul ^{13}C -RMN; 1- CH_3 triplet, 2- CH_2 quartet, 3- CH_2 triplet, 4- CH_2 sextet, 5- CH_3 triplet; raportul intensităților semnalelor pentru protoni este 1,5:1:1:1,5.

B) Apar 4 semnale în spectrul ^1H -RMN și 5 semnale în spectrul ^{13}C -RMN; 8-H singlet, 2-H și 6-H dublet, 3-H și 5-H dublet, 7- CH_3 singlet; raportul intensităților semnalelor pentru protoni este 0,5:1:1:1,5.

REAȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

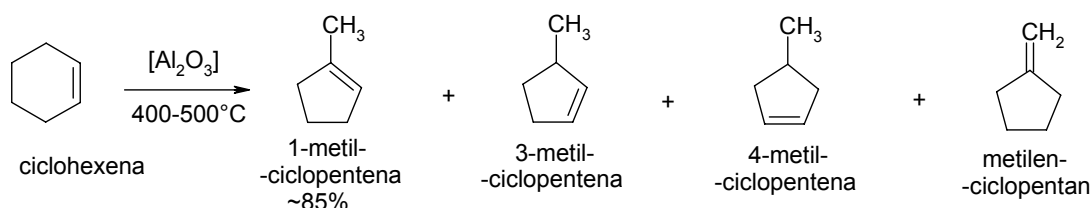
1) Scrieți reacțiile care au loc între bromura de n-propil și magneziu metallic în eter etilic anhidru, urmată de tratarea intermediarului format cu bromură de etil; denumiți intermediarul și produsul final al reacțiilor !

Răspuns:



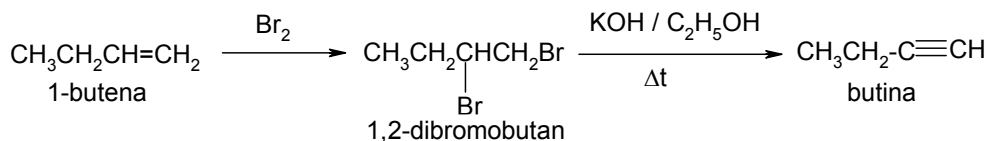
2) Scrieți cel puțin 3(trei) compuși izomeri formați la încălzirea ciclohexenei la 400-500°C, în prezența Al₂O₃.

Răspuns:



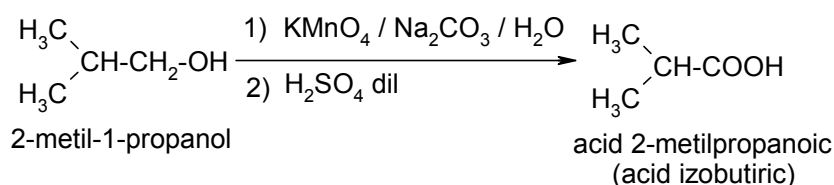
3) Scrieți reacția și denumiți compușii care se formează la tratarea 1-butenei cu brom, urmat de încălzirea intermediarului cu KOH în alcool etilic anhidru !

Răspuns:



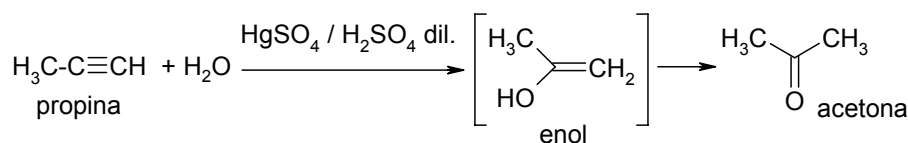
4) Scrieți reacția și numiți compusul care se formează la tratarea 2-metil-1-propanolului cu permanganat de potasiu în mediu apos alcalin, urmată de acidulare cu acid sulfuric diluat.

Răspuns:



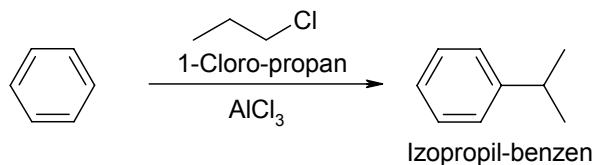
5) Scrieți reacția și denumiți compusul format prin adăția apei la propină în prezența sulfatului de mercur și a acidului sulfuric diluat, urmată de izomerizare.

Răspuns:



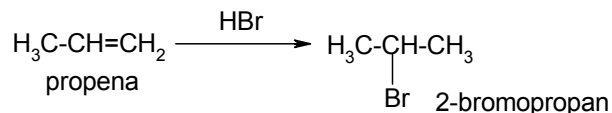
6) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzenului cu 1-cloropropan în prezența clorurii de aluminiu anhidre !

Răspuns:



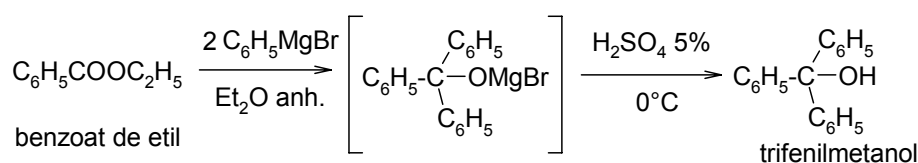
7) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea propenei cu acid bromhidric !

Răspuns:



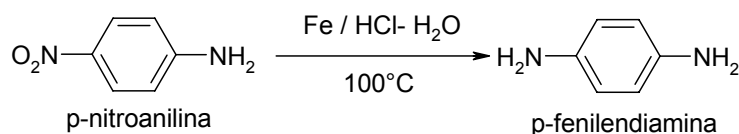
8) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzoatului de etil cu exces de bromură de fenilmagneziu, în mediu de eter etilic anhidru, apoi cu acid sulfuric diluat la rece!

Răspuns:

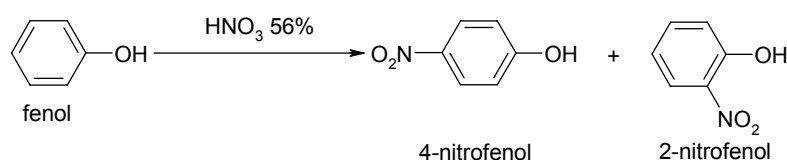


9) Scrieți reacția și denumiți compusul format la încălzirea p-nitroanilinei cu fier și apă în prezența acidului clorhidric la 100°C !

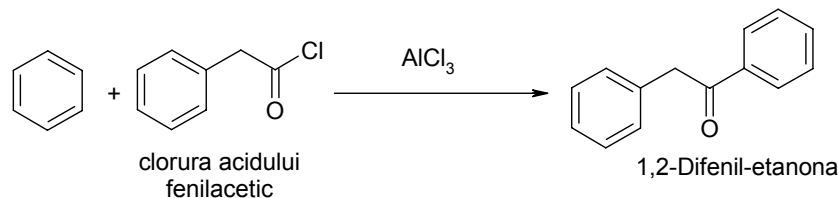
Răspuns:



10) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la tratare fenolului cu acid azotic 50% la rece ($\sim 10^\circ\text{C}$)!

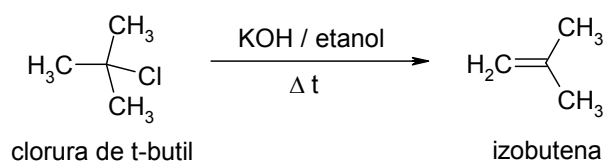


11) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzenului cu clorura acidului fenilacetic în prezența clorurii de aluminiu anhidre !



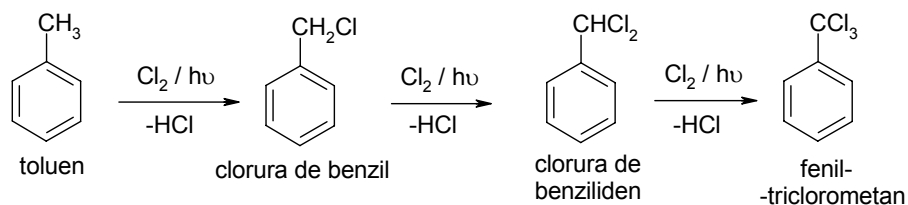
12) Scrieți reacția și denumiți compusul format la încălzirea clorurii de t-butil cu hidroxid de potasiu în alcool etilic !

Răspuns:



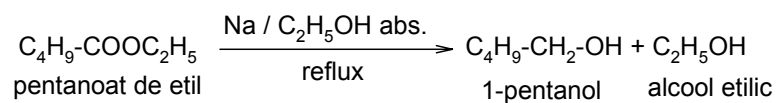
13) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la tratarea toluenului cu clor în prezența luminii !

Răspuns:



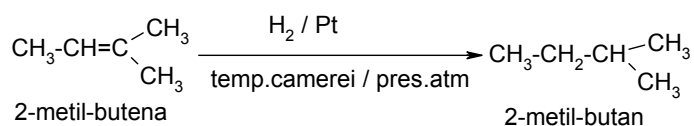
14) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la refluxarea pentanoatului de etil cu exces de sodiu metalic în alcool etilic absolut !

Răspuns:



15) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea 2-metilbutenei cu hidrogen gazos în prezența platinei, la temperatura camerei și presiune atmosferică !

Răspuns:



TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ

1. *Ce este conversia și cum se calculează ?*

Conversia este gradul de transformare, pe toate căile posibile, a unui reactant. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformată și cantitatea de reactant alimentat și se exprimă în % molare, indicându-se reactantul pentru care a fost calculată.

2. *Ce indică selectivitatea și cum se calculează ?*

Selectivitatea indică proporția în care reactantul consumat, se transformă în produsul specificat. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformat în produs specificat și cantitatea de reactant transformat (pe toate căile posibile în sistem).

3. *Ce este randamentul și cum se calculează ?*

Randamentul este gradul de transformare a unui reactant în produsul specificat. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformat în produs specificat și cantitatea de reactant alimentat .

4. *Cum se poate opera un reactor chimic ?*

Pentru un reactor chimic necatalitic se cunosc următoarele în următoarele moduri de operare:

Operare în fază gazoasă - reacția are loc între compuși în stare de gaz; dacă reactanții sunt lichide acestea se vaporizează a priori reacției

Operare în fază lichidă – reacția are loc între compuși în stare de lichid; reactanții gazoși se dizolvă într-un lichid (alt reactant sau solvent).

Operarea în sistem multifazic – reactanții se găsesc în faze diferite; se cunosc următoarele tipuri :

- Gaz – lichid;
- Gaz – solid
- Lichid –solid
- Gaz – lichid - solid
-

5. *In ce condiții se recirculă un reactant ?*

Un reactant reacționat parțial se recirculă dacă cheltuielile de recirculare sunt mai mici decât costul acestuia.

6. *Definiți limitele de explozie.*

Limita inferioara de explozie este concentrația minimă a unui substrat organic în aer la care amestecul devine exploziv.

Limita superioară de explozie este concentrația maximă a unui substrat organic în aer până la care amestecul este exploziv.

7. *Prezentați principalele avantaje și dezavantaje ale operării reacțiilor de oxidare sub limita inferioară de explozie.*

Operarea sub limita inferioară de explozie face ca în amestecul substrat-aer să existe un exces de oxigen, față de cantitatea stoichiometric necesară.. Ca urmare substratul se consumă integral, însă selectivitatea este redusă. Producții de reacție sunt mai numeroși și prezenți în concentrații mici ceea ce complică separarea lor.

8. Prezentați principalele avantaje și dezavantaje ale operării reacțiilor de oxidare peste limita superioară de explozie.

Operarea sub limita inferioară de explozie face ca în amestecul substrat-aer să existe un exces de substrat față de cantitatea stoichiometric necesară. Ca urmare, substratul nu se consumă decât parțial ceea ce impune separarea și recircularea acestuia. Procesul decurge cu selectivitate ridicată și ca urmare separarea produșilor este mai simplă.

9. Care este rolul aburului în procesele catalitice de dehidrogenare ?

Procesele de dehidrogenare catalitică sunt procese endoterme care decurg cu creștere de volum. Aburul are următoarele roluri :

- furnizează energie termică, limitând scăderea temperaturii;
- diminuează concentrația hidrogenului, favoriznd creșterea conversiei;
- reduce cocsarea catalizatorului.
-

10. Ce sunt variabilele de proces ? Dați exemple.

Variabilele de proces sunt marimile prin care se controlează desfășurarea unui proces ; individualizat fiecărui proces, unele dintre acestea se fixează la proiectare, iar altele sunt folosite în controlul procesului. Exemple : temperatura, presiunea, raportul reactanților, debitul de reactanți.

Aplicații

P1

Efluentul gazos al reactorului de cracare a gazului metan natural, cu un conținut de 98% CH₄ și 2% N₂ conține 15% acetilenă. Calculați cantitatea de gaze rezultate la procesarea a 1000 m³ gaz natural și compoziția acestora.

Rezolvare :

Acetilena se obține din metan, conform reacției:



Dacă transformarea ar fi completă, conținutul în acetilenă al efluentului gazos ar fi de 25%. În condițiile problemei conversia metanului este incompletă. Se notează cu a volumul de metan transformat și ținând cont de stoichiometrie se calculează cantitățile din fiecare component al sistemului:

CH₄ : 980-a

C₂H₂ : a/2

H₂ : 3a/2

N₂ : 20

Total : (1000 + a) m³

Exprimând procentul de acetilenă și egalându-l cu valoarea indicată, se obține a = 430m³ CH₄ transformat pentru 1000m³ gaz natural alimentat. Cu această valoare a lui a, se obțin cantitățile : C₂H₂ 215m³ ; H₂ 645 m³ ; CH₄ 550 m³ și N₂ 20 m³.

P2

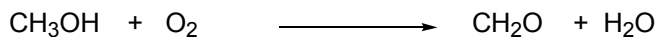
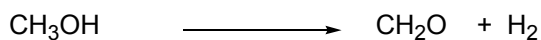
Un reactor de obținere al formaldehidei din metanol produce 10000t formaldehidă pe an, cu randament de 70% și conversie de 80%. Amestecul aer-metanol alimentat conține 40% CH₃OH. Instalația funcționează 341 zile pe an, restul timpului fiind rezervat lucrărilor de reparație și întreținere.

d) Să se calculeze necesarul de CH₃OH necesar instalației pentru o oră de funcționare.

e) Care este cantitatea de gaz metan natural cu un conținut de 98% CH₄, necesară obținerii gazului de sinteză din care se produce metanolul necesar instalației pentru 10 zile de funcționare considerând că atât gazul de sinteză cât și metanolul se obțin cu un randament de 90%.

Rezolvare

a) Ecuatiile reacțiilor de obținere a formaldehidei sunt :



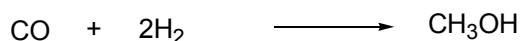
Cantitatea de formaldehidă produsă într-o oră este:

$$10000\text{t/an} \cdot 1000/(341 \text{ zile/an} \cdot 24\text{h/zi}) = 1221 \text{ kg/h CH}_2\text{O sau } 40,7 \text{ kmol/h.}$$

Tinând cont de stoichiometria reacțiilor, cantitatea de metanol necesară este :

$$40,7\text{kmol/h} \cdot 32\text{kg/kmol} \cdot 0,7 = 1860,6 \text{ kg/h sau } 58,14\text{kmol/h.}$$

b) Ecuatiile celor două reacții sunt:



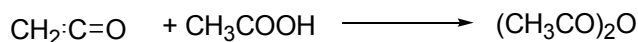
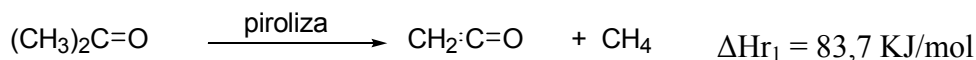
Conform acestora și ținând cont de valorile randamentelor, necesarul de CH₄ este:

$$58,14\text{kmol/h} \cdot 24\text{h/zi} \cdot 10\text{zile} \cdot 100/95 \cdot 100/95 = 15455,73\text{kmoli CH}_4$$

$$\text{Volumul de gaz metan natural este: } 15455,73\text{kmoli} \cdot 22,4\text{m}^3/\text{kmol} \cdot 100/98 = 353273,9\text{Nm}^3 .$$

P3

În procesul de obținere al anhidridei acetice din acetonă au loc următoarele reacții:



Capacitatea instalației este de 24t/zi anhidridă acetică. Acetona este alimentată la 20°C iar temperatura de piroliză este de 800°C. Randamentul în cetena este de 25%. Căldura latentă de vaporizare a acetonei este de 553,5 kJ/kg. Căldura specifică a acetonei la 20°C este 2,09kJ/kgK iar căldura specifică medie a amestecului de reacție, la 800°C este 2,26kJ/kg K.

Să se calculeze cantitatea de gaz metan natural cu un conținut de 98% CH₄ necesară pentru a asigura căldura necesară reactorului de piroliză. Valoarea calorică a metanului este de 890310 kJ/kmol.

Rezolvare

Capacitatea instalației este de: $24 \cdot 1000 \text{ kg/zi} / 24\text{h/zi} = 1000\text{kg/h.}$

Având în vedere raportul mol la mol al transformărilor, consumul teoretic de acetonă este:

$$58\text{kg/kmol} \cdot 1000\text{kg/h} / 102\text{kg/kmol} = 568,6 \text{ kg/h acetonă}$$

Aplicând randamentul de 25%, obținem cantitatea de acetonă practic necesară:

$$568,6 \text{ kg/h} \cdot 100/25 = 2274,4\text{kg/h}$$

Căldura înmagazinată de acetona alimentată este :

$$Q_1 = 2,09 \text{ kJ/kg K} \cdot 2274,4 \text{ kg/h} \cdot 298\text{K} = 1416541,8 \text{ kJ/h}$$

Căldura absorbită la vaporizarea acetonei este:

$$Q_v = 2274,4 \text{ kg/h} \cdot 553,5\text{kJ/kg} = 1\,258\,880,4 \text{ kJ/h.}$$

Căldura absorbită în reacția de piroliză este:

$$Q_r = 568,6 \text{ kg/h} \cdot 83,7 \cdot 1000 \text{ kJ / kmol} / 58\text{kg/kmol} = 820548,6\text{kJ/h.}$$

$$\text{Căldura absorbită în procesele endoterme: } Q_5 = Q_r + Q_v = 820548,6 + 1258\,880,4 = 2079429 \text{ kJ/h}$$

Căldura evacuată cu efluentul gazos este:

$$Q_4 = 2274,4 \text{ kg/h} \cdot 2,26 \text{ kJ/kg K} \cdot 1073 \text{ K} = 5514404,5,6 \text{ kJ/h}$$

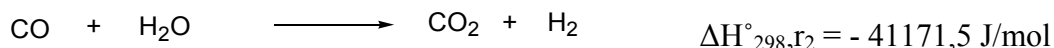
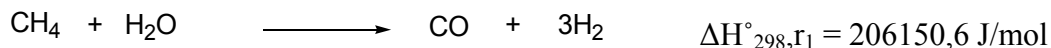
Căldura necesară reactorului este:

$$Q = Q_4 + Q_5 - Q_1 = 6177291,7 \text{ kJ/h}$$

Cantitatea de metan necesară este: $6177291,7 \text{ kJ/h} / 890310 \text{ kJ/kmol} = 6,93 \text{ kmol CH}_4$.

P4

În procesul de obținere al gazului de sinteză prin reformarea metanului cu vapori de apă raportul de alimentare $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:2$. Ecuațiile reacțiilor care au loc sunt :



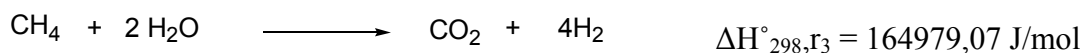
Reactanții se alimentează la 600K, temperatura în zona de reacție, aceeași cu a efluentului gazos al reactorului este de 1300K, metanul este complet transformat, iar conținutul de CO al gazelor rezultate este de 17,4%, procente molare.

Să se calculeze aportul termic necesar reactorului, cunoscând valorile căldurilor specifice, conform tabelului de mai jos.

c(J/molK)	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
600K	43,76	34,81	-	-	-
1300K	-	38,82	31,80	29,79	50,08

Rezolvare

Însumând reacțiile date se obține reacția (3) :



Considerând ca bază de calcul 1 mol CH₄ și notând cu x = cantitatea de CH₄ transformată după reacția 1 și ținând cont de faptul că metanul se transformă total, (1-x) moli CH₄ se vor transforma după reacția (3). Compoziția efluentului gazos va fi :

$$\text{CO} = x$$

$$\text{H}_2 = 3x + 4(1-x) = 4-x$$

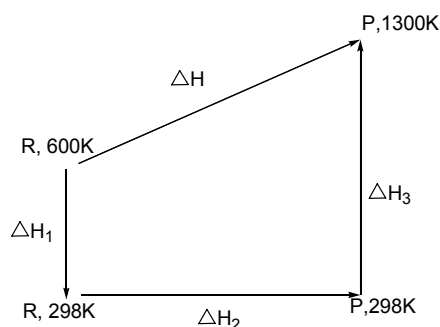
$$\text{CO}_2 = 1-x$$

$$\text{H}_2\text{O} = 2-x-2(1-x) = x$$

Total : 5 moli amestec

CO reprezintă 17,4%, din amestec, de unde $x/5 = 0,174$, iar valoarea lui x este 0,87 moli CH₄. Înlocuind mai sus, se obțin valorile pentru ceilalți compuși: H₂ = 3,13 moli, CO₂ = 0,13, H₂O = 0,87 moli.

Având disponibile efectele termice ale reacțiilor în condiții standard, vom folosi schema :



Conform schemei $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_1 = \Sigma(nC_p)(298-600) = (1 \cdot 43,76 + 2 \cdot 34,81)(-302) = -34016,73 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \Sigma(nC_p)(1300-298) = (0,87 \cdot 31,80 + 3,13 \cdot 29,79 + 0,13 \cdot 50,08 + 0,87 \cdot 9,28) (1002) = 161589,95 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \Sigma n_i \Delta H^\circ_{r_i} = 0,87 \cdot 206150,6 + 0,13 \cdot 164979,07 = 200794,98 \text{ J}$$

$$\Delta H = -34016,73 + 161589,95 + 200794,98 = 328158,99 \text{ J.}$$

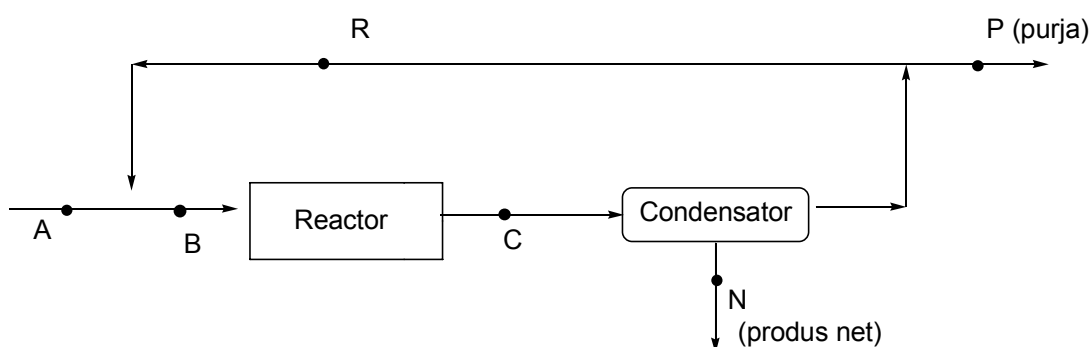
P5

În procesul de obținere a etanolului prin hidratarea etenei amestecul alimentat conține etenă 97moli/h, apă 1130moli/h și un compus inert, etanul, 3moli/h. Etanolul produs în reactor și apa netransformată sunt condensate și îndepărtate din sistem. În scopul evitării acumulării etanolului în sistem, o parte din amestecul rămas după separarea etanolului se purjează. Recirculatul și purja conțin două treimi(molar) etenă și restul etan. Raportul molar la intrarea în reactor este $H_2O/C_2H_4 = 0,6004$.

Calculați debitele orare pentru produsul lichid, recirculat, purjă și debitul alimentat în reactor.

Rezolvare

Procesul se reprezintă schematic pentru o ilustrare a fluxurilor implicate.



Etanul care intră în sistem se regăsește integral în purjă: $C_2H_6(A) = C_2H_6(P) = 3 \text{ mol/h.}$

Conform datelor, etanul reprezintă 1/3 din purjă, deci $C_2H_4(P) = 6 \text{ mol/h.}$ Debitul total al purjei va fi $P = 6 + 3 = 9 \text{ moli/h.}$

Debitul de etenă care se transformă în etanol este:

$C_{2H_4\text{transf.}} = C_{2H_4(A)} - C_{2H_4(P)} = 97 - 6 = 91 \text{ kmol/h,}$ egal cu cantitatea de apă care se transformă în etanol. Cantitatea de etanol produsă este: $C_2H_5OH(N) = 91 \text{ mol/h.}$

Cantitatea de apă netransformată care se evacuează după condensare se determină prin diferență:

$$H_2O(N) = H_2O(A) - H_2O_{\text{transf.}} = 1130 - 91 = 1039 \text{ mol/h.}$$

Debitul de produs al instalației: $N = C_2H_5OH(N) + H_2O(N) = 91 + 1039 = 1130 \text{ mol/h.}$

$\%C_2H_5OH(N) = 8,05\%$; $\%H_2O(N) = 91,95\%$.

Cantitatea de apă la intrarea în reactor: $H_2O(B) = H_2O(A) = 1130 \text{ mol/h.}$ Raportul molar la intrarea în reactor este $H_2O/C_2H_4 = 0,6004$. De aici se obține $C_2H_4(B) = 1882,08 \text{ mol/h,}$ din care scăzând debitul de etenă transformată se obține: $C_2H_4(C) = 1882,08 - 91 = 1791,08 \text{ moli/h.}$ Din etena netransformată scădem etena purjată și se obține etena din recirculat: $C_2H_4(R) = 1791,08 - 6 = 1785,08 \text{ mol/h.}$ Cum etena reprezintă 2/3 din recirculat, se obține $R = 1785,08 \cdot 3/2 = 2677,62 \text{ mol/h,}$ din care, etanul reprezintă: $C_2H_6(R) = 1/3 \cdot 2677,62 = 892,54 \text{ mol/h.}$

$$C_2H_6(B) = C_2H_6(A) + C_2H_6(R) = 892,54 + 3 = 895,54 \text{ mol/h.}$$

$H_2O(B) = H_2O(A) = 1130 \text{ mol/h,}$ iar $C_2H_4(B) = 1882,08 \text{ mol/h.}$ Debitul total la intrarea în reactor este $B = 3907,62 \text{ mol/h,}$ din care $C_2H_4 = 48,16\%$, $C_2H_6 = 22,92\%$ și $H_2O = 28,92\%$

MEDICAMENTE, COLORANȚI, ANTIDĂUNĂTORI

1. Definiția medicamentului.

Răspuns:

Medicamentul este o substanță (sau un amestec de substanțe) care se întrebuițează în diagnosticul, tratamentul, atenuarea sau prevenirea unei boli, a unei stări fizice anormale sau a unor simptome la om sau animale.

2. Principiile moderne ale proiectării moleculare a medicamentului.

Răspuns:

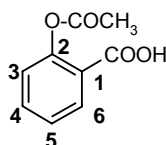
a) Principiul proiectării *indirecte*: Proiectarea moleculară a medicamentului asistată de computer (CADD) - > Evaluarea structurilor 3D pentru liganzi cunoscuți (LIGANZI) - > Analiza modelului farmacoforic (FARMACOFOR) - > Cartarea situsului receptor (3D-QSAR) - > Modelarea moleculară a noilor structuri propuse - > *Medicamente noi* (selectare structuri hit, sinteză, analiză fizico-chimică și biologică, toxicologie, testare, brevetare)

b) Principiul proiectării *directe*: Proiectarea moleculară a medicamentului asistată de computer (CADD) - > Evaluarea structurilor 3D pentru macromoleculă (RECEPTORI) - > Analiza situsului receptorial de legare al liganzilor (RECEPTOFOR) - > Docarea liganzilor și Proiectarea *DE NOVO* - > Modelarea moleculară a noilor structuri propuse - > *Medicamente noi* (selectare structuri hit, sinteză, analiză fizico-chimică și biologică, toxicologie, testare, brevetare)

3. Aspirina: structură, denumire IUPAC, sinteză industrială, fluxul tehnologic (pornind de la acid salicilic), acțiune biologică.

Răspuns:

- Structură:

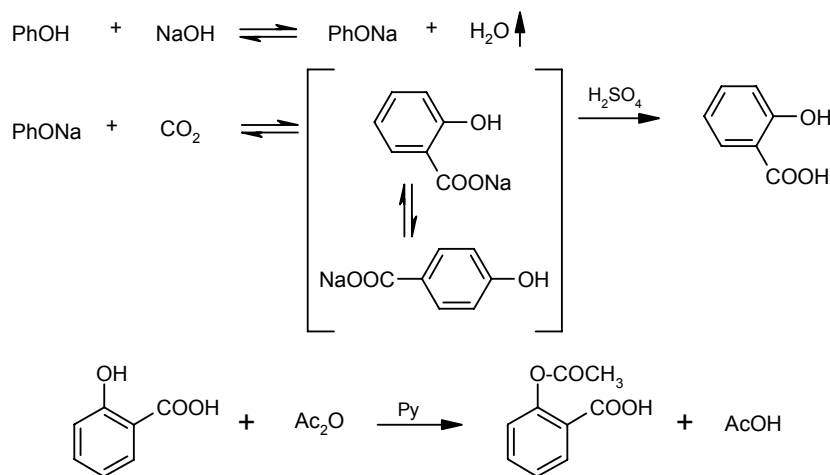


- Denumire IUPAC: acid 2-acetoxibenzoic

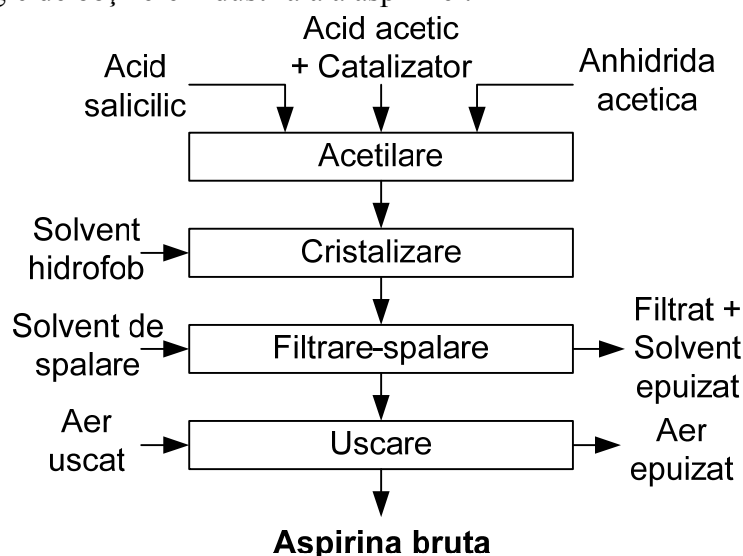
- Sinteza:

Sinteza industrială a acidului salicilic se face prin reacție Kolbe-Schmidt, de carboxilare a fenolatului de sodiu anhidru cu dioxid de carbon sub presiune. La 120°C, din fenolat de sodiu rezultă salicilat, iar din fenolat de potasiu un amestec de salicilat și puțin *p*-hidroxibenzoat. Ridicând temperatura la 220°C, acesta din urmă rezultă aproape exclusiv, iar la 280°C salicilatul izomerizează printr-o reacție de echilibru (*ortho* - *para*). Obținerea salicilatului este condiționată cinetic, cea a *p*-hidroxibenzoatului termodinamic.

Aspirina (acidul acetilsalicilic) se prepară din acidul salicilic farmaceutic și anhidridă acetică în soluție de acid acetic, în prezența piridinei în cantități catalitice, la 90°C, în mai puțin de o oră. Prin cristalizare lentă, apoi recristalizare din acid acetic glacial rezultă un produs de concentrație peste 99% cu randamente de circa 95%.



- Fluxul tehnologic de obținere industrială a aspirinei:



- Acțiune biologică: activitate antiinflamatorie (antireumatică), antitermică

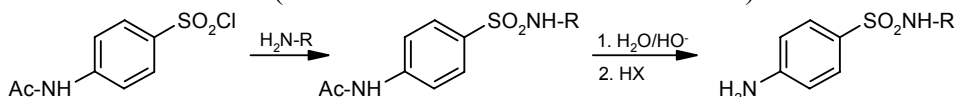
4. Sulfamide: acțiune biologică și două metode generale de sinteză.

Răspuns:

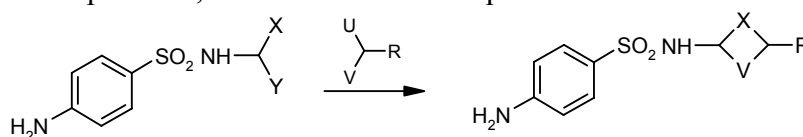
- Acțiune biologică: în principal **antiinfecțioase** (bacteriostatice), dar și hipoglicemiante, diuretice, antihipertiroidiene, antihipertensive.

- Două dintre metodele generale de sinteză a sulfamidelor (uzuale industrial) sunt:

a) Condensarea clorurii acidului acetilsalicilic cu o componentă aminică, apoi hidroliza grupei acetil cu soluție diluată de acizi sau de alcalii (calea de sinteză cea mai des folosită):



b) În fabricarea unor sulfonamide heterociclice se aplica adesea o metoda de sinteză a heterociclului utilizând două componente potrivite, dintre care una sa fie purtatoarea structurii sulfanilice:



Coloranți

5. Care sunt condițiile pentru ca o substanță să fie colorant? Dați exemple de grupări cromofore și auxocrome.

Răspuns:

Existenta unor grupari nesaturate numite grupari cromofore genereaza culoare, iar grefarea pe sistemul cromogen a unor grupari specifice numite grupari auxocrome determina inchiderea culorii, intensificarea ei, iar compusul devine colorant.

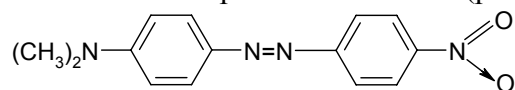
Grupari cromofore: etilenica C=C; carbonilica C=O; azoica N=N; nitrozo N=O.

Grupari auxocrome: NH₂, OH, OCH₃, NHR, NR₂, etc.

6. Ce sunt colorantii azoici? Dati un exemplu concludent.

Răspuns:

Colorantii azoici sunt sisteme polienice conjugate, ce contin in molecula lor una sau mai multe grupari azoice, au numar par de atomi de C, sau in general au numar par de atomi, la marginile carora se gasesc grupari auxocrome si antiauxocrome, realizandu-se o influenta reciproca, care se soldeaza cu absorbtia luminii in regiunea vizibila a spectrului. Un exemplu este colorantul (poate sa fie orice alt colorant):

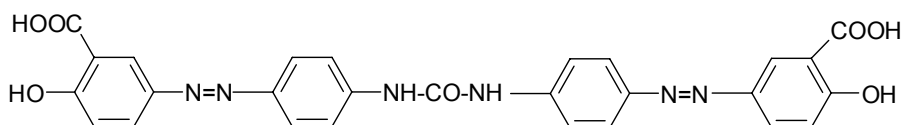


7. La colorantii azoici acizi: care sunt grupele care le asigura solubilitatea; care este mecanismul fixarii colorantului pe suportul textil si ce tipuri de fibre coloreaza ei?

Răspuns:

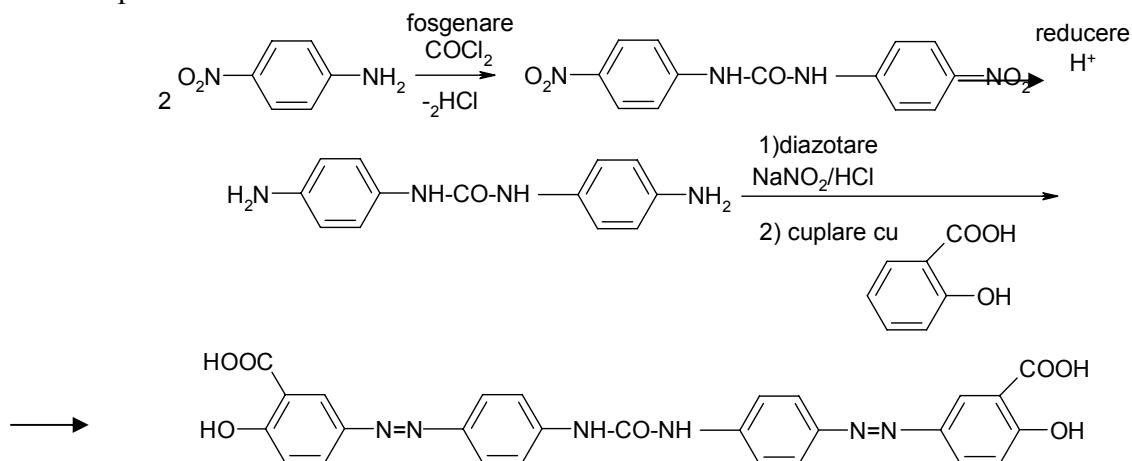
Grupele COOH si SO₃H ; legaturi electrovalente intre colorant si suport ; fibre proteice (matase, lana)

8. Sintetizati colorantul de mai jos pornind de la *p*-nitro-anilina; specificati din ce clasa de coloranti face parte:



Răspuns:

Compusul face parte din clasa colorantilor azo-ureici simetrici si reactiile de obtinere sunt:



Antidăunători

9. Pentru compusul S-1,2-bis(etoxicarbonil)etil *o,o*-dimetil fosforoditioat, cu denumirile comerciale Malation sau Carbetox, se cere:

metoda de sinteza industrială

Răspuns:

obținerea industrială se bazează pe reacția de aditie a acidului dimetil ditiofosforic la esterul dietilmaleic

10. Erbicide – derivați de sim-triazina.

- acțiunea biologică

Răspuns:

- Compuși utilizați pentru combaterea buruienilor în culturile de porumb cu aplicare pe sol, înainte de răsărire. Mecanismul de acțiune constă în inhibarea fotosintezei. Toxicitatea față de mamifere este practic nulă.