

MATEMATICĂ.....	2
FIZICĂ ȘI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ	6
UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN S.I.	10
CHIMIE ANORGANICĂ.....	11
CHIMIE FIZICĂ.....	22
CHIMIE ORGANICĂ.....	22
CHIMIE ANALITICĂ INSTRUMENTALĂ	36
BAZELE TEHNOLOGIEI CHIMICE.....	45
TRANSFER DE MASĂ.....	51
AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + OPTIMIZĂRI	60
PROCESE ELECTROCHIMICE	64
PROTECȚIA MEDIULUI	70
REACTOARE.....	72
TEHNOLOGIA SUBSTANȚELOR ANORGANICE	79
TEHNOLOGII DE EPURARE A APELOR UZATE	82

MATEMATICĂ

1. Prezentați 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

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

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

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 $M_p = \frac{p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_n x_n}{p_1 + p_2 + \dots + p_n}$, (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 $p_i = \frac{1}{n}$.

Avem $M_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ (M_a 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 $a, b \in I$, 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

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

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

Răspuns:

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

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

Răspuns:

Partea întreagă 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 întreagă.

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

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

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. Definiții 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 dezlocuit de corp.

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

unde mărimile au semnificația: ρ_{fluid} - densitatea fluidului, V - volumul de fluid dezlocuit 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”.

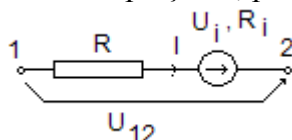
Mărimile din ecuația de stare a gazelor perfecte au următoarea semnificație: m – masa gazului; M – masa molară a gazului; p – presiunea gazului, V – volumul gazului, T – temperatura absolută a gazului.

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,

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

Tensiunile electromotore (U_{ei}) 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 kg = 10 hg = 10 ² dag = = 10 ³ g = 10 ⁴ dg = 10 ⁵ cg = 10 ⁶ mg = 10 ⁹ μg	1 kg = 10 ⁻² q = 10 ⁻³ t	
2	Lungime	[m] - metru	1 m = 10 dm = 10 ² cm = 10 ³ mm = 10 ⁶ μm = 10 ⁹ nm = 10 ¹⁰ Å = 10 ¹² pm	1 m = 10 ⁻¹ dam = 10 ⁻² hm = 10 ⁻³ km = 10 ⁻⁶ Gm = 10 ⁻⁹ Tm	
3	Timp	[s] – secundă	1 zi = 24 h = 1440 min = 86 400 s	1 min = 60 s; 1 h = 60 min = 3600 s	
4	Temperatura absoluta	[K] – grad Kelvin			
5	Intensitatea curentului electric	[A] - Ampere	1A=10 ³ mA=10 ⁶ μA=10 ⁹ nA	1A=10 ⁻³ kA=10 ⁻⁶ MA	
6	Intensitatea luminoasa	[cd] – Candela			
7	Cantitatea de substanță	[mol]		1mol=10 ⁻³ kmol	
8	Puterea	[W] – Watt	1W=10 ³ mW=10 ⁶ μW	1W=10 ⁻³ kW =10 ⁻⁶ MW = 10 ⁻⁹ GW	[CP] – cal putere 1CP = 735,49875 W
9	Presiunea	[N/m ²] – Newton/ metru pătrat sau [Pa] – Pascal	1Pa=10 ³ mPa=10 ⁶ μPa	1Pa = 10 ⁻³ kPa = 10 ⁻⁶ Mpa = 10 ⁻⁹ Gpa	bar 1bar = 10 ⁵ Pa
10	Rezistența electrică	[Ω] – Ohm	1Ω=10 ³ mΩ= 10 ⁶ μΩ=10 ⁹ nΩ	1 Ω = 10 ⁻³ kΩ = 10 ⁻⁶ MΩ = 10 ⁻⁹ GΩ	
11	Tensiunea electrică	[V] – Volt	1V=10 ³ mV=10 ⁶ μV	1 V = 10 ⁻³ kV = 10 ⁻⁶ MV = 10 ⁻⁹ GV	
12	Sarcina electrică	[C] – Coulomb	1C = 10 ³ mC = 10 ⁶ μC = 10 ⁹ nC = 10 ¹² pC		
13	Energia	[J] – Joule	1J=10 ³ mJ=10 ⁶ μJ	1 J = 10 ⁻³ kJ = 10 ⁻⁶ MJ = 10 ⁻⁹ GJ	
14	Forța	[N] – Newton	1N=10 ³ mN=10 ⁶ μN	1 N = 10 ⁻³ kN = 10 ⁻⁶ MN = 10 ⁻⁹ GN	
15	Conductivitate	[S/m] – Siemens pe metru	1 S /m = 10 ³ mS/m = 10 ⁶ μS/m	1S/m==10 ⁻³ kS/m ==10 ⁻⁶ MS/m	

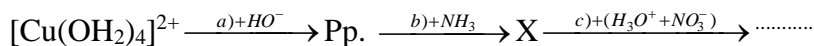
CHIMIE ANORGANICĂ

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:



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:

$$pH = -\lg [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}], \text{ respectiv: } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 10^{-pH}$$

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

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

Aplicând acest operator produsului ionic al apei ($K_w = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{HO}^{\ominus}] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ la 25°C):

$$-\lg K_w = -\lg [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] - \lg [\text{HO}^{\ominus}] = -\lg 10^{-14}$$

se obține ecuația:

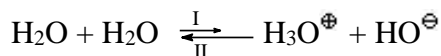
$$pK_w = pH + pOH = 14$$

respectiv:

$$pH = 14 - pOH$$

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

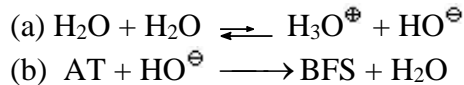
La dizolvarea în apă, unele substanțe pot reacționa cu ionii apei, $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ respectiv HO^{\ominus} . Drept urmare, echilibrul protolitic al apei:



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

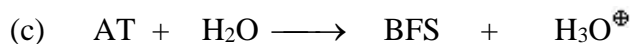
Noile concentrații de echilibru, noile valori ale pH-ului, trebuie să satisfacă relațiile stabilite anterior: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{HO}^{\ominus}] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (la 25°C), $pK_w = pH + pOH = 14$.

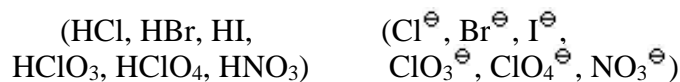
Acizii tari (AT) se deprotonează practic total în soluții apoase diluate, trecând în bazele lor conjugate foarte slabe (BFS). În apă, acidul va reacționa cu baza cea mai tare prezentă în sistem (HO^{\ominus}), perturbând echilibrul protolitic al apei (cu deplasarea acestuia în sensul creșterii concentrației ionilor $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$). Acizii tari nu au practic existență în soluții apoase diluate, ionul $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ fiind singura specie cu caracter acid prezentă în aceste soluții:



însumând ecuațiile

(a) și (b) ⇒





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 $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ rezultă direct din concentrația analitică a acidului:

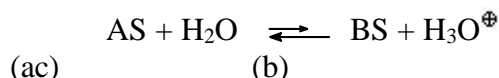
$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \cong C_{AT} \text{ dacă } C_{AT} \geq 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{și prin urmare : } \quad pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = -\lg C_{AT}$$

Dacă $C_{AT} < 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 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 :

$$K_a = \frac{[b][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[ac]} \Leftrightarrow \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} = \frac{[b]}{[ac]} \quad (1)$$

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

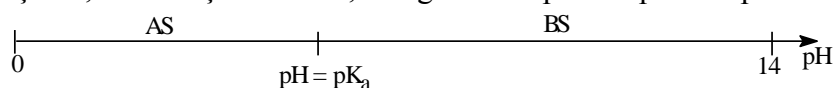
$$pK_a - pH = -\lg \frac{[b]}{[ac]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \frac{[b]}{[ac]} \quad (2)$$

Ecuatia (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.

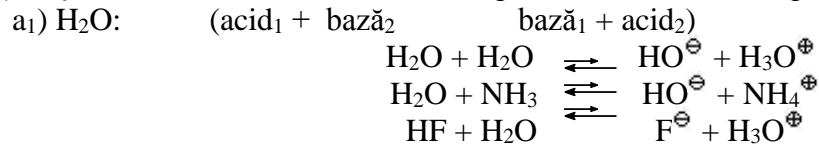
La $pH = pK_a$ concentrațiile (de echilibru) ale celor două specii sunt egale. De menționat că, datorită echilibrului protolitic ce se stabilește în soluție, atât acidul slab cât și baza sa conjugată au existență dar, în domeniul propriu, este predominantă una din specii.

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

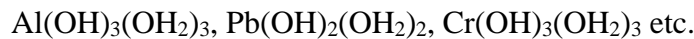
Amfoteri (amfoliți; specii amfiprotice) acido-bazici sunt specii care prezintă ambele funcții, de donor respectiv acceptor de protoni.

Exemple de amfoteri (amfoliți):

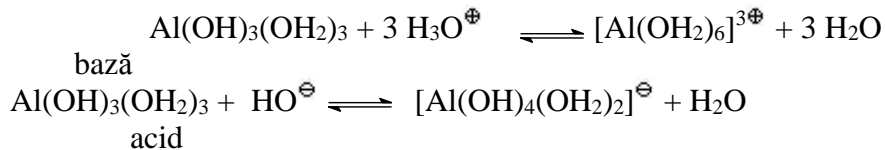
a) specii neutre (reacționează cu ele însele sau cu alte specii care au caracter opus mai pronunțat):



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

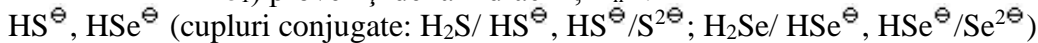


Exemplu:

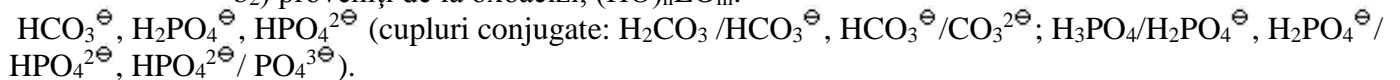


b) amfoliți anionici (specii rezultate prin deprotonarea parțială a acizilor poliprotici, H_nA):

b₁) proveniți de la hidracizi, H_nE :



b₂) proveniți de la oxoacizi, $(\text{HO})_n\text{EO}_m$:



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, NH_4^{\oplus}) respectiv anionii unei sări și ionii apei (HO^{\ominus} respectiv $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$).

* Dacă anionul este un amfolit acido-bazic (HCO_3^{\ominus} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$, $\text{HPO}_4^{2\ominus}$ etc.), va reacționa cu ambii ioni: HO^{\ominus} respectiv $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$.

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 $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ și HO^{\ominus} (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 $[\text{M}(\text{OH}_2)_x]^{n\oplus}$ sau a cationului NH_4^{\oplus} (prin pK_a respectiv K_a) în raport cu tăria anionului $\text{A}^{m\ominus}$ ca bază (prin pK_b respectiv K_b);

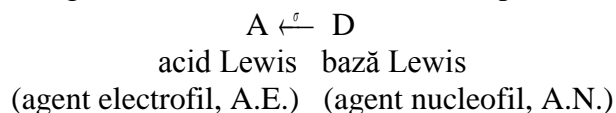
2) stabilirea caracterului acido-bazic al amfolitului - dacă anionul este amfolit-, respectiv dacă este ama (amfolit cu caracter predominant acid) sau amb (amfolit cu caracter predominant bazic).

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.

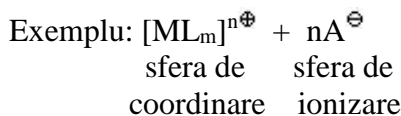
Specia complexă este formată dintr-un atom sau ion central (generatorul de complex) înconjurat de un anumit număr de liganzi; în speciile complexe, numărul legăturilor formate de un atom este mai mare decât prevede valența obișnuită.

Exemplu: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2\oplus}$ este o specie complexă, un cation complex în care $\text{Ni}^{2\oplus}$ este înconjurat coordinațiv 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 Ni(0) în tetracarbonilnichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sau cationi metalici, Ni(II) în hexaaquanichel(II), $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2\oplus}$ - în general, 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.



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:

$$N.C. = m \cdot q$$

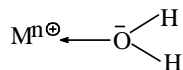
(m – reprezintă numărul de liganzi)

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 donator, formează o singură legătură coordinativă σ , de exemplu:



- liganzi polidentați ($q \geq 2$; $q = 2$ - liganzi bidentați; $q = 3$ - liganzi tridentați 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)

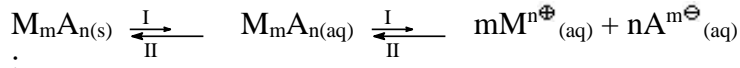


Compusul rezultat se numește complex chelatic sau, simplu, chelat. Ciclurile chelatice pot fi formate din 3, 4, 5, 6, 7 sau 8 atomi, cele mai importante fiind ciclurile penta- și hexaatomice, deoarece acestea prezintă cea mai mare stabilitate, unghiurile dintre legături fiind foarte apropiate de unghiurile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

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

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

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).

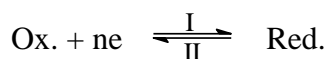
Cuplul conjugat redox mai conține:

- 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.

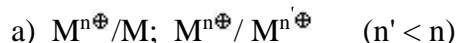
Într-un cuplu redox se respectă bilanțul de sarcini și de atomi (se conservă numărul de sarcini și de atomi) (Ex.: $Fe^{3\oplus} + e \rightleftharpoons Fe^{2\oplus}$).

Tipuri de cupluri conjugate redox

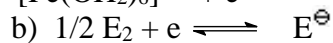
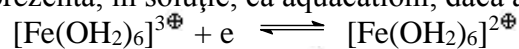
I) *Cupluri redox care nu implică participarea ionilor H_3O^{\oplus} (H^{\oplus}) sau HO^{\ominus}*

Sunt de forma: $Ox. + ne \rightleftharpoons Red.$ (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 H_3O^{\oplus} sau HO^{\ominus} .

Exemple:



Un cuplu redox ce conține doi cationi metalici la numere de oxidare diferite (ex.: $Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}$), se poate prezenta, în soluție, ca aquacationi, dacă apa coordinată interacționează chimic:



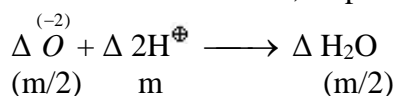
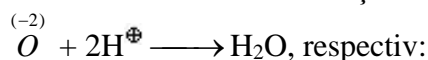
Aceste cupluri sunt independente de pH pe domeniul 0÷7 deoarece, deși E^\ominus , ca bază foarte slabă este stabilă pe tot domeniul de pH, E_2 disproporționează redox la $pH > 7$ (Ex.: $Cl_2 + 2HO^\ominus \rightleftharpoons Cl^\ominus + ClO^\ominus + H_2O$).

II) Cupluri redox care implică participarea ionilor H_3O^\oplus (H^\oplus) - cupluri pentru mediu acid

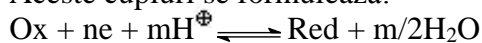
Sunt numeroase cazuri în care forma Ox. prezintă față de forma Red. un număr mai mare de atomi

(-2)

O , care se consumă conform reacției:



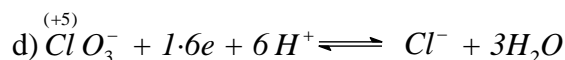
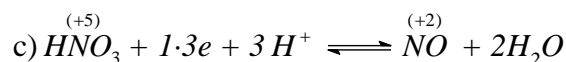
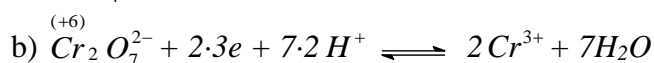
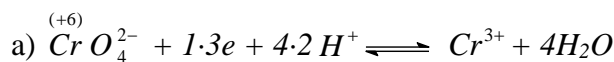
Aceste cupluri se formulează:



↑

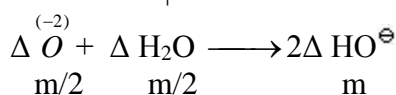
(p·q)

Exemple;

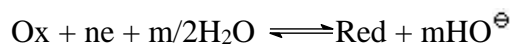


III) Cupluri redox care implică participarea ionilor HO^\ominus - cupluri pentru mediu bazic

Dacă forma Ox. conține față de Red. un surplus Δ de atomi O , acesta se consumă în reacția:



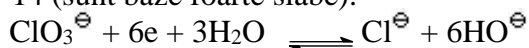
În forma generală (care nu se aplică mecanic în toate situațiile, cuplurile redox se deduc logic), aceste cupluri se reprezintă:



(p·q)

Exemple:

a) Cupluri redox în care speciile Ox. și Red. sunt stabile pe întreg domeniul de pH 0 ÷ 14 (sunt baze foarte slabe):



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

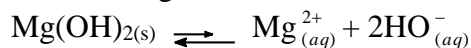
$pK_{b1} > pK_{a2} \Rightarrow K_{b1} < K_{a2} \Rightarrow H_2PO_4^{\ominus}$ este amfolit cu caracter predominant acid.

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

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

$pH = 4,66 \Rightarrow NaH_2PO_4(s)$ prezintă hidroliză acidă.

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



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

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

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

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

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

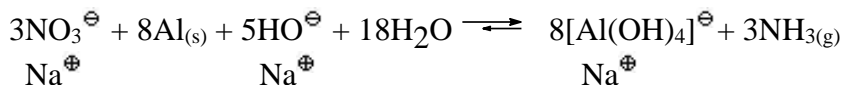
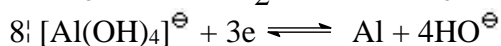
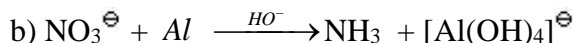
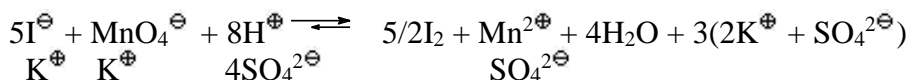
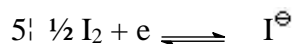
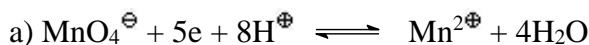
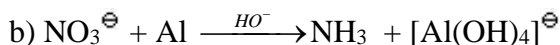
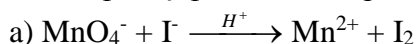
3. Să se compare, din punct de vedere al solubilității, $AgCl (K_s = 10^{-10} \text{mol}^2 \text{L}^{-2})$ și $MgF_2 (K_s = 6 \cdot 10^{-9} \text{mol}^3 \text{L}^{-3})$.

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

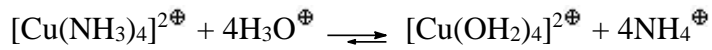
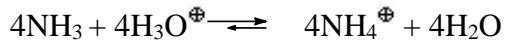
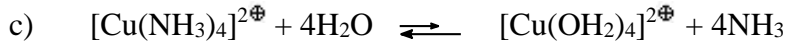
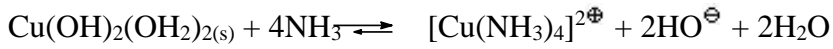
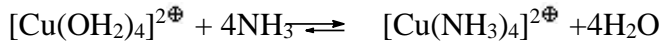
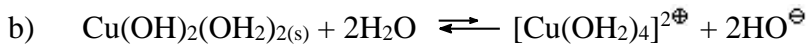
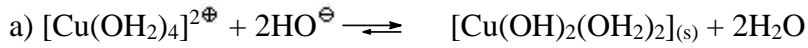
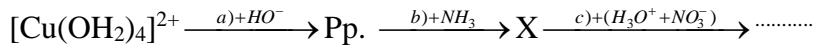
$$S_M(MgF_2) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-9}}{2^2}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$$

$S_M(MgF_2) > S_M(AgCl)$, 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 explicitați 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 $P = 1 \cdot 10^5$ N/m². 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:



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

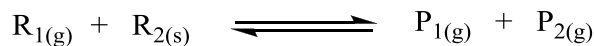
$$\Delta_r S_{298}^\circ = 181,65 \text{ J / K}$$

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

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 $P = 0,1P^0 = 0,1 \cdot 10^5$ Pa

Se cunoaște: $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

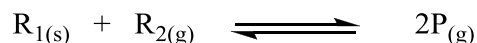
P4. Pentru reacția de mai jos se cunoaște valoarea constantei de echilibru K_{P/P^0} la temperatura de 1000 K, $K_{P/P^0} = 1,24$, precum și valoarea entalpiei de reacție la 1000 K, $\Delta_r H_{1000}^0 = 179,4 \text{ kJ}$



- Care va fi sensul procesului la 1000 K și $P = 2P^0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 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?
- Să se discute influența temperaturii, presiunii și a gazului inert asupra echilibrului.

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

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, $\Delta_r H_{650}^0 = 60150 \text{ J}$



- Calculați presiunea la care, la 650 K, randamentul de conversie devine 96 %;
- 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 $P = P^{\circ} = 1\text{ bar}$.

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

- 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 $P = P^{\circ} = 1\text{ bar}$.

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

- 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 $P = P^{\circ} = 1\text{ bar}$.

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

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

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

Sensul spontan al procesului: \longleftarrow

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

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

Sensul spontan al procesului: \longrightarrow

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

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

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 bogăți în componentul mai volatil comparativ cu lichidul cu care se găsesc în echilibru. Pe baza acestei observații este posibilă separarea celor 2 componente 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 componente 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 vaporii ce prezintă aceeași compoziție cu cea a fazei lichide din care provin.
 - Prin distilarea unui amestec azeotrop nu pot fi separați cei doi componente 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 componentii 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 componente.

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.

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

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

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

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

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

$$b) \quad W = -P\Delta V = 0J$$

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

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

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

P3.

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

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

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

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



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	$\sum n_e = 1 + \alpha$

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

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

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

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

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

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

P4. a.

$$\Delta_r G_{1000}^o = -RT \ln K_{P/P^0} = -8,314 \cdot 1000 \ln 1,24 = 1788,44J$$

$$\Delta_r G_{1000} = \Delta_r G_{1000}^o + RT \ln \frac{\frac{P_{P_1}}{P^0} \cdot \frac{P_{P_2}}{P^0}}{\frac{P_{R_1}}{P^0}}$$

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

$$P_{P_1} = \frac{20}{100} \cdot 2P^0 = 0,4P^0$$

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

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

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

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

(\longrightarrow)

b.

Influența temperaturii

$$\left(\frac{\partial \ln K_{P/P^0}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H_T^o}{RT^2}$$

Deoarece $\Delta_r H_{1000}^o > 0$, rezultă că $\left(\frac{\partial \ln K_{P/P^0}}{\partial T} \right)_P > 0$ și funcția $\ln K_{P^0} = f(T)$ este crescătoare. La

creșterea temperaturii, valoarea constantei de echilibru K_{P/P^0} 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^0} nu depinde de presiune.

Influența gazului inert

$$K_n = K_{P/P^0} \left(\frac{\sum (n_e + n_o)}{\frac{P}{P^0}} \right)^{\Delta \nu}$$

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^0} 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	$\sum n_e = 1 + \alpha$

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

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

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} .

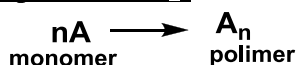
- alchine (acetilene): hidrocarburi care au una sau mai multe legături triple în moleculă; sunt hidrocarburi nesaturate cu formula generală (pentru o singură legătură triplă) C_nH_{2n-2} .

- 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 în afară 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:

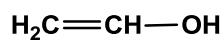
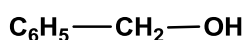
În funcție de natura atomului de carbon se clasifică:

- 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 ;

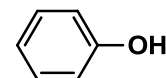
Exemple:



alcooli



enol



fenol

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

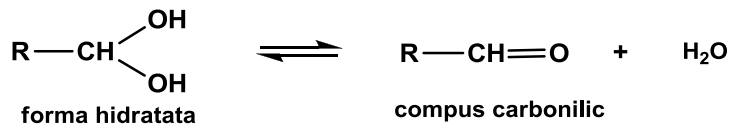


Datorită efectului inductiv +I al grupelor alchil, alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa; fenolii, din cauza efectului mezomer +M al grupei –OH sunt acizi mai tari decât apa.

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):

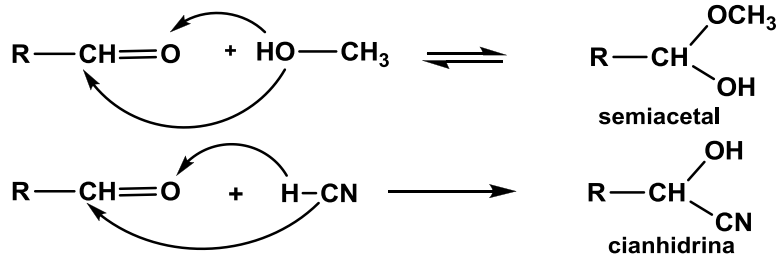


Clasificare:

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.

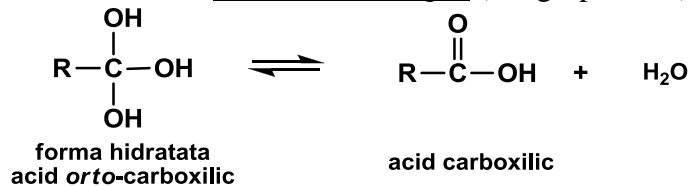
Reacțiile de adiție sunt caracteristice compușilor nesaturați (alchene, alchine, compuși carbonilici). La compușii carbonilici au loc mai ales adiții nucleofile cu reactanți nucleofili (apa, alcooli, HCN, compuși organo-metalici, grupe metilen-active din alți compuși carbonilici, etc):



Subiectul 10:

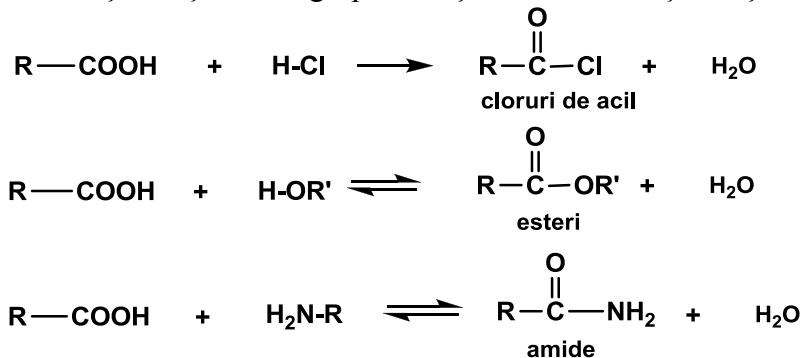
Compuși cu grupă funcțională trivalentă (definiție, derivați funcționali).

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 apă (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:

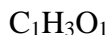
- numărul de atomi-gram din fiecare element în 100g:

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

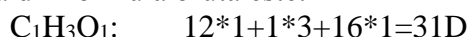
- obtinerea formulei brute prin împărțirea la numărul cel mai mic de atomi-gram (3,2256):

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):

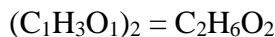


Masa calculată din formula brută este:



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

Formula moleculară va fi:

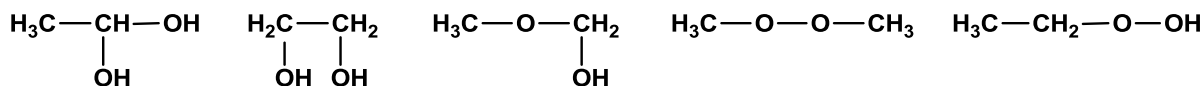


Subiectul 2:

Scrieți 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:

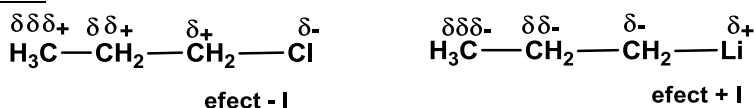


Subiectul 3:

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

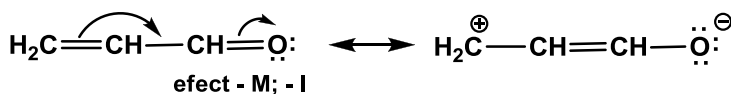


Rezolvare:



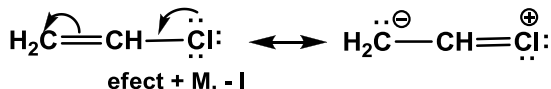
- conjugare $\pi - \pi$

structuri limita:



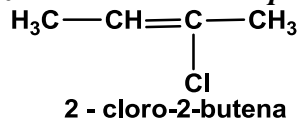
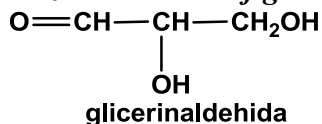
- conjugare $\pi - p$

structuri limita:



Subiectul 4:

Ce tip de izomerie de configurație prezintă următorii compuși:

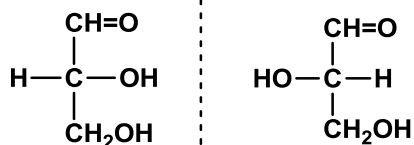


Reprezentați izomerii posibili prin formule perspective sau proiective și denumiți izomerii (prin convenția D/L, R/S sau E/Z).

Rezolvare:

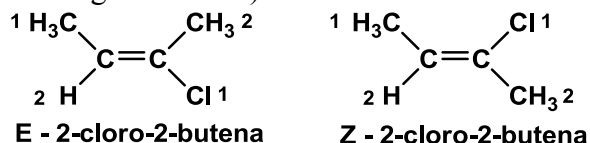
Glicerinaldehida are un atom de carbon asimetric și prezintă izomerie optică (enantiomerie);

Cei doi enantiomeri (formule proiective E. Fischer) și denumirile (după convenția D/L) sunt:



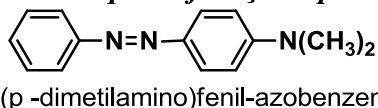
D -(+)-glicerinaldehida L -(-)-glicerinaldehida

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:

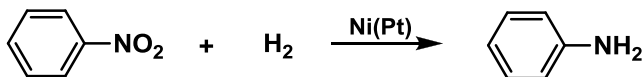
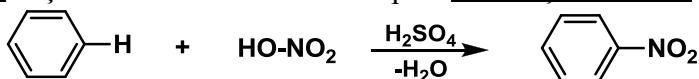
Care sunt etapele prin care poate fi obținut pornind de la benzen următorul compus (azoderivat):



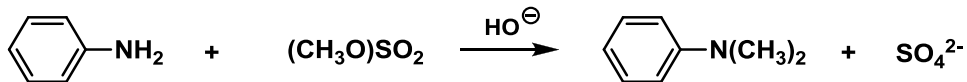
Scriveți reacțiile și condițiile în care au loc.

Rezolvare:

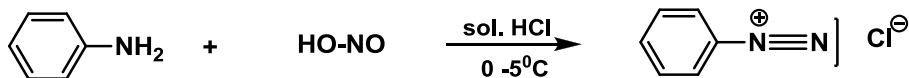
Etapa I: obținerea anilinei din benzen prin nitrare și reducere:



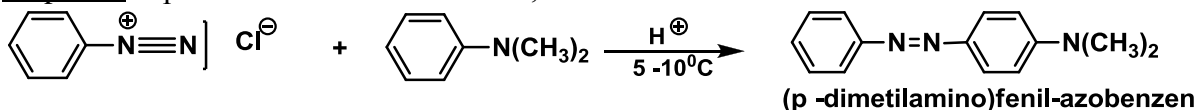
Etapa II: dimetilarea anilinei la *N,N'*-dimetilanilină cu dimetilsulfat în mediu bazic:



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:



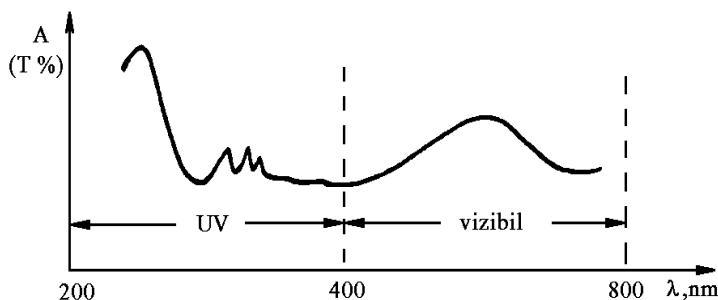
CHIMIE ANALITICA INSTRUMENTALA

I. Spectrometrie moleculară în vizibil și ultraviolet

- Să se reprezinte grafic un spectru electronic de absorbție în UV-VIZ.
 - Să se prezinte mărimile (punctele) caracteristice unei benzi spectrale și semnificația fizică a acestora (reprezentare grafică).
- Enumerați metodele de determinare cantitativă a unui component, care este singura specie dintr-un amestec ce absoarbe la lungimea de undă aleasă pentru analiză. Detaliați determinarea cantitativă a speciei analizate utilizând metoda comparației.
- Scrieți relațiile de definiție ale absorbanței (A) și transmitanței (T) în spectrometria moleculară de absorbție UV-VIZ. Stabiliți limitele între care aceste mărimi pot lua valori. Deduceți relația dintre absorbantă (A) și transmitanță procentuală (T%).

Răspunsuri

1. a.)



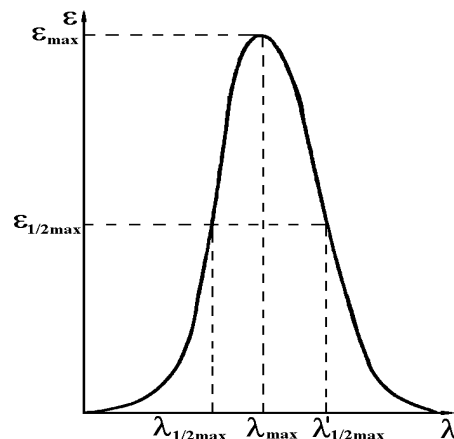
b.)

Mărimile caracteristice ale unei benzi de absorbție sunt:

ϵ_{\max} - ordonata corespunzătoare punctului de maxim al curbei, indică intensitatea culorii (parametru utilizat în analiza cantitativă);

λ_{\max} - lungimea de undă corespunzătoare maximului, care determină culoarea soluției (parametru utilizat în analiza calitativă);

$(\lambda'_{1/2\max} - \lambda_{1/2\max})$ - reprezintă lățimea benzii la jumătatea înălțimii, care caracterizează puritatea culorii (influențează sensibilitatea determinărilor).



2. Metodele de determinare cantitativă în soluție a unei specii care absoarbe la o anumită lungime de undă sunt:

- metoda comparației (compararea probei cu o soluție etalon),
- metoda interpolării (compararea probei cu două soluții etalon, una mai diluată și una mai concentrată decât soluția analizată),
- metoda curbei de etalonare (utilizarea a cel puțin 5 soluții etalon),

- metoda adausului (adăugarea în probă a unui anumit volum de soluție etalon),
- legea absorbției moleculare în UV-VIZ (necesită cunoașterea coeficientului molar de absorbție).

Metoda comparației utilizează o singură soluție etalon, adică o soluție a speciei analizate, de concentrație cunoscută. Se citesc absorbanțele corespunzătoare celor două soluții la lungimea de undă de lucru (λ).

Scriem relația corespunzătoare legii absorbției moleculare în UV-Viz pentru probă și etalon și facem raportul lor:

$$\frac{A_p = \epsilon \cdot \mathcal{L} \cdot c_p}{A_{et} = \epsilon \cdot \mathcal{L} \cdot c_{et}}$$

Intrucât este vorba despre aceeași specie care absoarbe și se lucrează la aceeași lungime de undă, cu aceeași cuvă (l) obținem:

$$\frac{A_p}{A_{et}} = \frac{c_p}{c_{et}} \Rightarrow A_p = \frac{c_p}{c_{et}} \cdot A_{et}$$

3. Transmitanța este un indiciu al puterii absorbante a mediului și este dată de raportul dintre intensitatea radiației transmise (I_t) și intensitatea radiației incidente pe probă (I_o). $T = \frac{I_t}{I_o}$

Intervalul în care transmitanța ia valori este definit de următoarele situații limită:

- dacă proba nu absoarbe radiație de o anumită lungime de undă λ :

$$I_t = I_o \longrightarrow T = 1$$

- dacă proba absoarbe complet radiația de o anumită lungime de undă λ :

$$I_t = 0 \longrightarrow T = 0$$

Transmitanța se exprimă de obicei în procente, transmitanța procentuală ($T\%$) fiind dată de relația :

$$T\% = \frac{I_t}{I_o} \cdot 100 = T \cdot 100,$$

luând valori în intervalul $0 \div 100$.

Absorbanța este definită ca logaritmul zecimal al raportului dintre intensitatea radiației incidente și intensitatea radiației transmise:

$$A = \log \frac{1}{T}$$

Intervalul în care transmitanța ia valori este definit de următoarele situații limită:

- dacă proba nu absoarbe radiație de o anumită lungime de undă λ :

$$I_t = I_o \longrightarrow A = 0$$

- dacă proba absoarbe complet radiația de o anumită lungime de undă λ :

$$I_t = 0 \longrightarrow A = \infty$$

Între absorbanță și transmitanța procentuală se poate scrie o relație de forma:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{1}{T\%} 100 = 2 - \log T\%$$

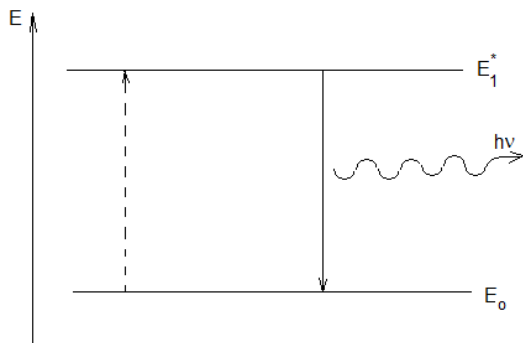
II. Spectrometrie atomică

1. Ce reprezintă linia de rezonanță într-un spectru de emisie atomică și cărei tranziții electronice îi corespunde? Ce importanță și semnificație are această linie în analiza spectrochimică?
2. Flacăra în spectrometria atomică: structura flăcării și caracteristicile acesteia. Rolul flăcării, în spectrometria atomică de emisie (SAE), respectiv în spectrometria de absorbție atomică (SAA).

3. Sursa de emisie în spectrometria atomică de absorbție (SAA). Schema și mod de funcționare.

Răspunsuri

1. Linia de rezonanță corespunde tranziției electronilor de la primul nivel excitat la starea fundamentală.



$$\Delta E = E_1^* - E_0 = hv$$

Linia de rezonanță este linia cea mai intensă, care dispare ultima din spectrul de emisie la micșorarea concentrației probei de analizat. Este cea mai importantă linie de emisie din punct de vedere analitic având sensibilitatea cea mai mare.

2.

Structura flăcării

La orice flăcără folosită în spectrometrie se deosebesc 4 regiuni mai

- 1 - regiunea de încălzire a gazelor;
- 2 - conul de reacție de culoare verde-albastru;
- 3 - regiunea cu temperatura maximă;
- 4 - căciula flăcării - de obicei albastră.

Flacăra trebuie să îndeplinească o serie de condiții: să permită introducerea uniformă a probei, să nu aibă caracter nociv, să propriu, etc.

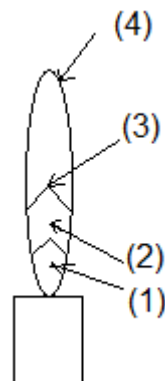
Temperatura flăcării variază în funcție de amestecul utilizat amestecare a gazului combustibil cu aerul.

Rolul flăcării în **spectrometria atomică de emisie în flăcără** (flamfotometria) este de a asigura desfășurarea următoarele procese:

- evaporarea solventului din picăturile fine de soluție (aerosol);
- atomizarea: cristalele fine de sare trec în fază gazoasă și disociază în atomi;
- excitarea: o parte din atomi sunt excitați termic în flăcără;
- emisia: atomii excitați revin la starea fundamentală prin emisie de radiații caracteristice.

Rolul flăcării în **spectrometria atomică de absorbție** este de a asigura:

- evaporarea solventului din picăturile fine de soluție (aerosol);
- atomizarea: cristalele fine de sare trec în fază gazoasă și disociază în atomi.



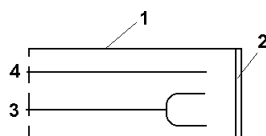
importante:

funcționeze liniștit, să nu prezinte spectru

și de raportul de

3. Sursa de emisie în spectrometria atomică de absorbție (SAA).

Lampa cu catod cavitat este formată dintr-un tub de cuarț sau sticlă închis ermetic (1) cu un perete perfect plan (fereastră) (2); în interiorul tubului se găsește un catod (3) confecționat din elementul de determinat sau dintr-un material ce conține și elementul de determinat (aliaj), elementul ale cărui linii urmează să fie emise. În tub se găsește și un anod de wolfram sau nichel (4) și este umplut cu un gaz inert (de exemplu argon) la o presiune de câțiva mmHg.



Între cei doi electrozi se aplică un potențial de 200-500 V și câțiva mA, pentru ca intensitatea radiației luminoase să fie constantă.

În urma descărcării electrice apar ioni ai gazului rar care bombardează catodul expulzând (vaporizând) din acesta un număr de atomi. Ciocniri ulterioare între acești atomi cu electroni sau ioni ai gazului vor furniza energia necesară trecerii într-o stare excitată a atomilor, urmată de emisia de radiații caracteristice (spectrul atomic al elementului constitutiv) la revenirea în stare fundamentală. Radiațiile emise sunt absorbite de atomii prezenți în flacără.

III. Cromatografie

1. Detectori în cromatografia de gaze (generalități, clasificare). Detectorul de ionizare în flacără (DIF): principiu, mod de funcționare, rolul acestuia în analiza gaz cromatografică.
2. Reprezentați grafic un pic cromatografic indicând mărimile caracteristice și semnificația acestora. Precizați parametri utilizați în analiza cantitativă.
3. Cromatografia în strat subțire (CSS). Precizați tipul de cromatografie, suportul, faza staționară, faza mobilă, mecanismul de separare și parametrii utilizați în analiza calitativă.

Răspunsuri

1. Detectorii au rolul de a sesiza în mod continuu, rapid și cu mare sensibilitate apariția la capătul coloanei a componentelor separate din proba analizată. Detectorul trebuie să deosebească o anumită proprietate a componentului de detectat, diferită de cea a gazului purtător.

În general, un detector trebuie să aibă sensibilitate ridicată, selectivitate pentru anumiți componenți, răspuns rapid, domeniu cât mai mare de proporționalitate între semnal și cantitatea componentului de analizat.

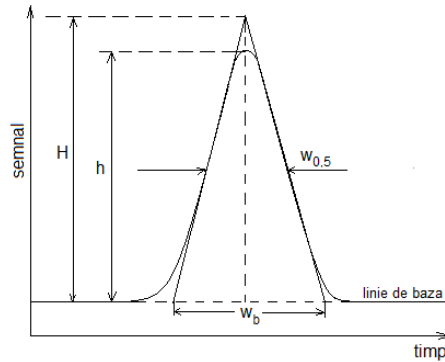
Detectorii pot fi: *universali* (nespecifici) și *specifci*. Cei din prima categorie răspund, în principiu, la orice substanță chimică diferită de gazul purtător iar cei specifici sunt sensibili numai la anumite clase de substanță.

Detectorul cu ionizare în flacără (DIF) este cel mai folosit în cromatografia de gaze cu coloane capilare datorită avantajelor pe care le prezintă: sensibilitate ridicată pentru compușii organici care conțin carbon în moleculă (este numit și măsurător de carbon), domeniu larg de liniaritate.

Detectorul cu ionizare în flacără se bazează pe modificarea conductibilității electrice a gazelor în prezența unor particule încărcate electric. La presiune și temperatură normală, gazele aflate între doi electrozi încărcati electric constituie un mediu perfect izolator. Când moleculele componentului separat ajung cu gazul purtător la detector, acestea sunt trecute printr-o flacără de hidrogen, care determină ionizarea moleculelor. Astfel în gaz apar particule încărcate electric, care se vor deplasa în câmpul electric dintre electrozi și vor determina apariția unui curent electric.

Curentul dintre electrozi depinde de numărul de particule (molecule) ionizate, fiind proporțional cu cantitatea de component care ajunge la detector, respectiv cu concentrația acestuia în probă.

2. Mărimile caracteristice unui pic cromatografic
- h** - înălțimea picului (măsurată de la linia de bază);
 - w_{0,5}** - lățimea picului măsurată la jumătatea înălțimii;
 - H** - înălțimea triunghiului format de ramurile picului cu linia de bază;
 - w_b** - lățimea a picului la bază, identificată bazei triunghiului de mai sus;
 - A** - aria picului, respectiv a suprafeței curbă și linia de bază.



sunt :
bază);
înălțimii;
tangentele la
prin lungimea
delimitate de
picului (A).

Parametri cantitativi: înălțimea picului (h) și aria

3. Cromatografie în fază lichidă, pe o fază staționară plană (cromatografie plană).

În cromatografia pe strat subțire :

- suportul poate fi constituit din sticlă, material plastic sau metal.
- faza mobilă este lichidă (amestec de solvenți) => cromatografie în fază lichidă (CL)
- faza staționară:
 - dacă placa este activată, faza staționara este solidă (stratul subțire) => cromatografie lichid-solid: CLS => mecanism de separare prin adsorbție - desorbție
 - dacă placa nu este activată => faza staționara este lichidă (apa) => cromatografie lichid-lichid: CLL => mecanism de separare prin repartiție;
 - practic, pe suprafața plăcuței, chiar dacă a fost activată) există și apă adsorbită, astfel că avem o combinație între cele două tipuri menționate mai sus, respectiv un mecanism combinat de separare.

Pentru identificarea componentelor în cromatografia în strat subțire se utilizează viteza relativă de migrare a unui component, notată cu **R_f**, care se definește ca raportul între distanța **h_s** măsurată de la linia de start până în punctul de concentrație maximă a spotului corespunzător unui component și distanța **h_f** parcursă de frontul dezvoltantului (eluentului) în același timp

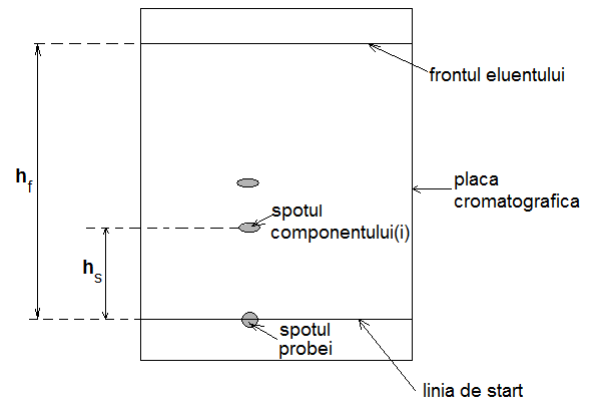
Viteza de migrare (R_f) se apreciază după poziția spoturilor pentru fiecare component în raport cu frontul eluentului:

$$R_f = \frac{h_s}{h_f}$$

în care: **h_s** = distanța de la start până în punctul de concentrație maximă a unei zone de substanță [mm];

h_f = distanța parcursă de frontul dezvoltantului în același timp [mm].

Valorile R_f sunt cuprinse între limitele 0 ≤ R_f ≤ 1.



IV. Analiza termică

1. Analiza termică gravimetrică (ATG): principiul metodei, rezultatul analizei - curba termogravimetrică (TG) (forme posibile ale curbei TG pentru un proces termic). Exemple de procese termice vizibile pe curba TG.
2. Analiza termică diferențială (ATD): principiul metodei, rezultatul analizei - curba termică diferențială (ATD)(forma unei curbe teoretice și explicarea efectelor care apar pe curbă).

3. Să se scrie ecuațiile chimice ale proceselor termice ce au loc la descompunerea $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ încălzit până la 1000°C :

- în aer
- în azot.

Să se reprezinte pe același grafic curbele TG și DTA în cele două cazuri și să se explice influența atmosferei din cuptor asupra evoluției curbelor termice.

Răspunsuri

1. Principiul metodei termogravimetrice constă în urmărirea variației masei (m) probei în funcție de temperatura din cuptor (T_c) sau de timp (t), la încălzirea sau răcirea controlată a acesteia.

Rezultatul unei analize termogravimetrice este curba termogravimetrică TG, care este expresia grafică a dependenței:

$$m = f(T_c); \text{ sau}$$

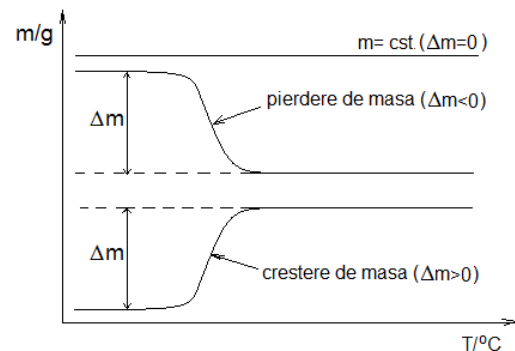
$$m = f'(t), T = g(t).$$

Procesele care decurg cu pierdere de masă sunt acele procese termice care conduc la produși de reacție în fază gazoasă:

- procese fizice: desorbție, evaporare, sublimare;
- procese chimice: deshidratare, descompunere, ardere.

Procesele care decurg cu creștere de masă sunt acele procese termice în care unul dintre reactanți este în fază gazoasă (component al atmosferei din cuptor):

- procese fizice: adsorbție, condensare; desublimare;
- procese chimice: oxidare (reactant O_2), hidrogenare (reactant H_2), carbonatare (reactant CO_2).



2. Principiul metodei constă în măsurarea (înregistrarea), în timpul încălzirii sau răcirii controlate a sistemului ($^\circ\text{C}/\text{min}$), a diferenței (ΔT) care apare între temperatura probei de cercetat (T_p) și temperatura unui material de referință (etalon) inert termic, (T_{ref}), în funcție de temperatura din cuptor (T_c) sau de timp (t).

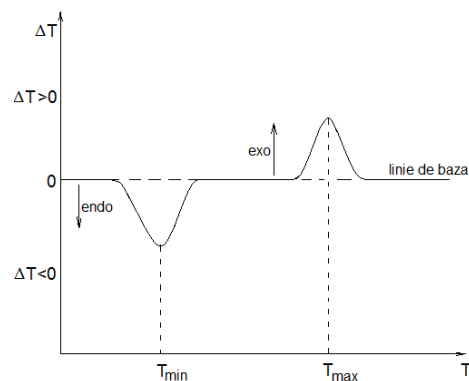
Rezultatul unei analize termice diferențiale este **curba termică diferențială DTA**, care este expresia grafică a dependenței:

$$\Delta T = f(T) \text{ sau}$$

$$\Delta T = f(t); T = g(t)$$

În figura se prezintă o curbă DTA teoretică.

- ◆ Dacă în probă nu au loc procese termice, temperatura probei (T_p), ca și cea a referinței (T_r), depind doar de temperatura din cuptor (T_c), și sunt identice (teoretic). În aceste condiții $\Delta T = 0$ și se înregistrează așa numita linie de bază.
- ◆ Dacă în probă are loc un proces exoterm ($\Delta H < 0$, degajare de căldură), deci proba primește o cantitate suplimentară de căldură (din proces) față de referință, temperatura probei (T_p) devine mai mare decât temperatura referinței (T_r), diferența de temperatură $\Delta T = T_p - T_r > 0$. În aceste condiții, pe curba DTA se va înregistra o deviere în sus, sub forma unui vârf (pic) termic exoterm.
- ◆ Dacă în probă are loc un proces endoterm ($\Delta H > 0$, cu consum de căldură), deci proba pierde o parte din căldura primită de la cuptor, temperatura probei (T_p) devine mai mică decât temperatura referinței (T_r), iar diferența de temperatură $\Delta T = T_p - T_r < 0$. În aceste condiții, pe curba DTA se va înregistra o deviere în jos, sub forma unui vârf (pic) termic endoterm.



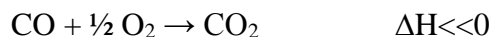
Forma curbei DTA în condiții bine determinate este caracteristică substanței analizate (analiza calitativă). Aria picurilor termice este proporțională cu variația de entalpie (ΔH) corespunzătoare procesului termic, respectiv cu cantitatea de substanță transformată (analiza cantitativă). Curba DTA permite caracterizarea materialelor din punct de vedere a stabilității termice a acestora.

3. Procesele care au loc la încălzirea $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ până la 1000°C sunt:

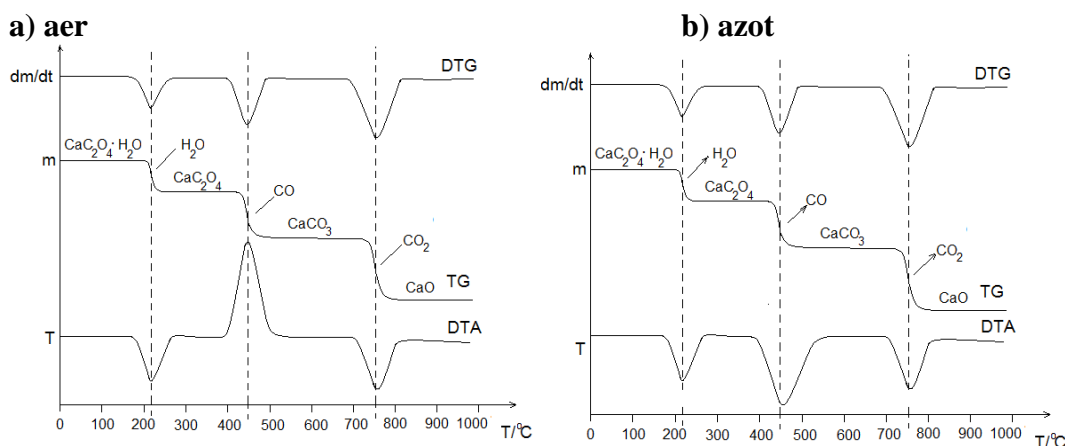
- a) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ -deshidratare, masa scade, $\Delta H > 0$
 b) $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$ -descompunere, masa scade, $\Delta H > 0$
 c) $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ -descompunere, masa scade, $\Delta H > 0$

Curba TG nu este influențată de natura atmosferei din cuptor în aer sau azot.

În cazul în care se lucrează în aer, cel de-al doilea proces (b), este însoțit de reacția secundară de oxidare a CO cu oxigenul din aer, puternic exotermă:



Din acest motiv, deși toate procesele ar trebui să fie endoterme (fiind vorba despre deshidratare și descompuneri) la descompunerea $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în aer, pe curba DTA se înregistrează în cazul celui de-al doilea proces un efect exoterm, în timp ce în azot toate cele trei procese sunt endoterme.



Probleme

1. Să se determine coeficientul molar de absorbție ϵ la $\lambda=600 \text{ nm}$, a unei soluții (S) ce are la această lungime de undă absorbanta $A = 0,400$, știind ca a fost obținută prin amestecarea a $V_1 = 400 \text{ mL}$ soluție de concentrație $c_1 = 0,100 \text{ mol/L}$ cu $V_2 = 200 \text{ mL}$ soluție de concentrație $c_2 = 0,0200 \text{ mol/L}$. Grosimea cuvei cu care s-au efectuat măsurătorile $l = 1,00 \text{ cm}$.

2. O probă de aliaj cântărind $0,9842 \text{ g}$ este dizolvată în acid azotic. Mn din probă este oxidat la KMnO_4 , după care soluția a fost diluată la balon cotat de $V_b = 100 \text{ mL}$. Absorbanta soluției este de 1,5 ori mai mare decât a unei soluții etalon de KMnO_4 de concentrație $c_{\text{et}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Să se determine conținutul procentual de mangan din aliajul analizat. $M_{\text{Mn}} = 54,94 \text{ g/mol}$; $M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g/mol}$

3. Peste un schimbător de ioni de tip R-H se trece un volum de 100 mL soluție CaCl_2 . Efluentul este colectat într-un balon cotat de 200 mL . Concentrația speciei din balonul cotat este de $0,0100 \text{ mol/L}$. Care este concentrația molară a soluției inițiale de CaCl_2 ?

4. Un amestec de etanol, heptan și benzen au fost analizați prin cromatografie de gaze. Ariile picurilor obținute pentru fiecare component separat au fost de: 5,0; 9,0 și 4,0 u.a. (unități arbitrare). Știind că factorii (f_i) de răspuns ai detectorului pentru cei trei componenți sunt: 0,64; 0,70 și 0,80, să se determine compoziția procentuală a amestecului (metoda normalizării ariilor).

5. O probă de 0,2493 g oxalat de calciu anhidru impur (CaC_2O_4 + impurități inerte termic) este supusă tratamentului termic până la 1000°C , în aer. Știind că reziduul final cântărește 0,1108 g, sa se calculeze procentul de impurități din oxalatul de calciu analizat.

$$A_{\text{Ca}} = 40 \text{ g/mol}; A_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}; A_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$$

Rezolvare

1. $V_1 = 0,400 \text{ L}$ $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$V_2 = 0,200 \text{ L}$ $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$\lambda = 600 \text{ nm}; A = 0,40$

$\varepsilon = ?$

$n_1 = V_1 \cdot c_1 = 0,400 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2} = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$

$n_2 = V_2 \cdot c_2 = 0,200 \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$

$$c_f = \frac{n_f}{V_f} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{4,00 \cdot 10^{-3} + 4,00 \cdot 10^{-4}}{0,400 + 0,200} = \frac{4,4 \cdot 10^{-3}}{0,600} = 7,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c_f} = \frac{0,400}{1 \cdot 7,33 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,400 \cdot 10^3}{7,33} = 54,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$$

2. $m_{\text{aliaj}} = 0,9842 \text{ g}$ $V_b = 100 \text{ mL}$

$A_p = 1,5 \cdot A_{\text{et}}$ $c_{\text{et}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L KMnO}_4$

Metoda comparatiei: $\frac{A_p}{A_{\text{et}}} = \frac{c_p}{c_{\text{et}}}$

$$\frac{1,5 \cdot A_{\text{et}}}{A_{\text{et}}} = \frac{c_p}{c_{\text{et}}} = 1,5$$

$\Rightarrow c_p = 1,5 \cdot c_{\text{et}} = 1,5 \cdot 1,34 \cdot 10^{-3} = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L KMnO}_4$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V = 2,01 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ moli KMnO}_4$$

1 mol KMnO_4 1 mol Mn

$\Rightarrow n_{\text{Mn}} = n_{\text{KMnO}_4}$

$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} \cdot M_{\text{Mn}} = 2,01 \cdot 10^{-4} \cdot 54,94 = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ g Mn}$

$$c_{\% \text{Mn}} = \frac{m_{\text{Mn}}}{m_{\text{aliaj}}} \cdot 100 = \frac{1,10 \cdot 10^{-2}}{0,9842} \cdot 100 = 1,12\%$$

3. 100 mL sol $\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{RH}} V_b = 200 \text{ mL efluent}$



$c_X = 0,0100 \text{ mol/L}$ X = HCl (specia din efluent colectata in balonul cotate)

$n_{\text{HCl}} = V_b \cdot c_{\text{HCl}} = 0,200 \cdot 0,0100 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ moli HCl}$

Conform stoechiometriei reactiei:

1 mol CaCl_2 2 moli HCl

x..... $2,00 \cdot 10^{-3}$ moli HCl

x = $1,00 \cdot 10^{-3}$ moli CaCl₂

$$c_{CaCl_2} = \frac{n}{V} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$4. c\% = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum_{j=1}^n A_j \cdot f_j} \cdot 100$$

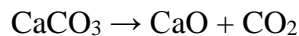
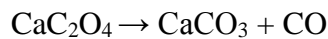
$$c\%_{\text{etanol}} = \frac{5 \cdot 0,64}{5 \cdot 0,64 + 9 \cdot 0,70 + 4 \cdot 0,80} \cdot 100 = \frac{3,20}{12,70} \cdot 100 = 25,2\%$$

$$c\%_{\text{heptan}} = \frac{9 \cdot 0,70}{12,70} \cdot 100 = 49,6\%$$

$$c\%_{\text{benzen}} = \frac{4 \cdot 0,80}{12,7} \cdot 100 = 25,2\%$$

5. $m_i = 0,2493$ g (CaC₂O₄ + impurități)

$m_{\text{rez}} = 0,1108$ g (CaO + impurități)



$$\Delta m_{\text{total}} = m_i - m_{\text{rez}} = 0,2493 - 0,1108 = 0,1385 \text{ g (CO + CO}_2\text{)}$$

56 g CaO.....72 g (CO + CO₂)

x.....0,1385 g

$$x = \frac{56 \cdot 0,1385}{72} = 0,1077 \text{ g CaO}$$

$$m_{\text{imp}} = m_{\text{rez}} - m_{\text{CaO}} = 0,1108 - 0,1077 = 0,0031 \text{ g imp}$$

$$c\%_{\text{imp}} = \frac{m_{\text{imp}}}{m_{\text{rez}}} \cdot 100 = \frac{0,0031}{0,1108} \cdot 100 = 2,80\%$$

BAZELE TEHNOLOGIEI CHIMICE

1. Bilanțul de materiale.

Bilanțul de materiale reprezintă forma cantitativă prin care se exprimă transformarea materialelor intrate într-un proces sau expresia matematică a acestor transformări. Bilanțurile de materiale stau la baza proiectării proceselor tehnologice și a utilajelor folosite. Sunt la fel de utile și în exploatare, pe baza lor stabilindu-se gradul de transformare real, cantitățile de deșeuri, poluanți precum și unii parametri dificil de măsurat.

La baza bilanțului stau:

- 1) legea conservării masei (într-un proces chimic suma maselor componentelor care intră în reacție este egală cu suma maselor produșilor care rezultă din reacție)
- 2) reacțiile chimice care au loc și legile care le guvernează
- 3) o serie de informații care se obțin prin analize fizico – chimice

Întocmirea bilanțului conduce la un algoritm sau sistem de ecuații ce permite determinarea unor necunoscute.

Forma generală a bilanțului de materiale este:

$$I \pm G = \pm A + E$$

- I – cantitatea de materiale intrate în sistem
- + G – cantitatea de materiale generate (formate) în urma unei reacții chimice
- G – cantitatea de materiale transformate în urma unei reacții chimice
- + A – cantitatea de materiale acumulate în sistem
- A – cantitatea de materiale dezacumulate din sistem
- E – cantitatea de materiale ieșite din sistem

2. Bilanțul termic

Bilanțul termic se prezintă în general sub forma unei ecuații, potrivit căreia într-un sistem izolat suma cantităților de căldură intrate sau formate în proces este egală cu suma cantităților de căldură ieșite sau consumate în proces.

$$\Sigma Q_{\text{intrate}} = \Sigma Q_{\text{ieșite}}$$

Dacă sistemul nu este perfect izolat, lucru frecvent întâlnit în practică, ecuația bilanțului termic trebuie să conțină, atât cantitatea de căldură pierdută de sistem în decursul procesului, cât și căldura primită din exterior.

La stabilirea bilanțului termic trebuie să se țină cont de toate formele de energie termică, care intervin în proces.

În ecuația generală a bilanțului termic, în cadrul căldurilor intrate intervin trei termeni:

- 1) căldura adusă în sistem de către reactanți
- 2) căldura datorată proceselor fizice și chimice exoterme
- 3) căldura dată sistemului din exterior

În suma căldurilor ieșite intervin trei termeni:

- 4) căldura antrenată din sistem cu produșii de reacție
- 5) căldura consumată de procesele fizice și chimice endoterme
- 6) pierderile de căldură în mediul încojurător

3. Prin ce se caracterizează procesele în echicurent?

Procesele în echicurent se caracterizează prin următoarele:

- diferența de concentrație, respectiv de temperatură este maximă la intrarea în aparat, creându-se condiții pentru desfășurarea reacției cu viteză mare în această zonă;
- la ieșirea din aparat diferența de concentrație, respectiv de temperatură este minimă și la limită poate fi considerată nulă, asigurându-se condiții blânde de evacuare a produșilor de reacție evitându-se astfel pericolul unor supraîncălziri.

4. Influența temperaturii asupra proceselor chimice, fizico-chimice și fizice.

Deoarece temperatura influențează în general toate procesele și temperatura este un parametru ușor de modificat, asupra ei se acționează cel mai frecvent în vederea deplasării echilibrului în sensul dorit.

Sensul deplasării echilibrului chimic prin modificarea temperaturii se supune regulii lui Le Châtelier-Braun.

Sensul deplasării echilibrului sub influența temperaturii este determinat de semnul algebric al variației de entalpie (ΔH).

Astfel, în cazul **proceselor exoterme ($\Delta H < 0$)**, ridicarea temperaturii are un efect defavorabil asupra echilibrului, deplasându-l de la dreapta la stânga, pe când în cazul proceselor endoterme (**$\Delta H > 0$**), ridicarea temperaturii are un efect favorabil deplasându-l de la stânga la dreapta.

Dacă semnul algebric al entalpiei procesului arată sensul deplasării echilibrului, valoarea absolută a entalpiei procesului arată gradul de deplasare a echilibrului prin modificarea temperaturii.

5. Reacții eterogene.

Sunt reacții care se desfășoară între două faze distincte:

Reacții: gaz - lichid;
gaz - solid;
lichid – solid.

Reacțiile eterogene sunt rezultatul a două procese distincte, unul de natură fizică care duce la omogenizarea mediului de reacție, prin difuzie și unul de natură chimică, reacția chimică propriu-zisă.

Deoarece viteza globală a procesului este determinată de viteza procesului celui mai lent, în practică se deosebesc trei situații:

- a) viteza procesului chimic respectiv viteza de reacție este mai mare decât viteza procesului de difuzie, viteza globală a procesului va fi determinată de viteza de difuzie, se spune că procesul se desfășoară în **domeniul difuzional**.
- b) Viteza de difuzie este mai mare decât viteza de reacție, viteza globală a procesului va fi determinată de viteza de reacție, se spune că procesul se desfășoară în **domeniul cinetic**.
- c) Viteza de reacție și viteza de difuzie sunt de același ordin de mărime, la limită egale, procesul se desfășoară în **domeniul de tranziție sau intermediar**.

În fiecare din aceste domenii, vitezele sunt exprimate prin relații proprii, care sunt indispensabile pentru proiectarea reactoarelor chimice și conducerea proceselor tehnologice.

6. Activitatea catalitică.

Reprezintă proprietatea de bază a catalizatorilor și depinde de compoziția chimică a acestora, precum și de structura, respectiv proprietățile fizice ale acestora (suprafața specifică, determinată de porozitate și de diametrul porilor). Pentru a mări suprafața specifică a catalizatorilor aceștia se dispersează pe un suport inert care are o structură poroasă (silice activă, Al_2O_3 , etc.).

În multe cazuri, comportarea chimică a catalizatorilor este modificată prin adaos de mici cantități de alte substanțe, care măresc activitatea catalitică și care se numesc **activatori sau promotori**.

Activitatea catalitică se manifestă în orice proces chimic prin reducerea energiei de activare a reacției. Dacă se ia în considerare ecuația lui Arrhenius, care redă dependența constantei de viteză (k) de energia de activare, se observă că la reduceri moderate ale energiei de activare (E), constanta de viteză, respectiv viteza de reacție crește foarte mult (de 10^6 - 10^9 ori). Rolul catalizatorilor este tocmai acesta de a reduce energia de activare.

7. Sitemul de răcire mixt sau semideschis.

În acest caz, apa de răcire este reciclată după o prealabilă răcire a ei într-un turn de răcire. Apa de răcire se răcește în turnul de răcire care poate fi cu tiraj natural sau forțat pe seama aerului care intră pe la baza turnului.

Datorită faptului că aerul este nesaturat el evaporă o parte din apa caldă și procesul fiind adiabatic, aerul preia întreaga cantitate de căldură și apa se răcește. Apa rece se colectează la baza turnului de răcire, de unde este recirculată în sistem.

Datorită faptului că apa se evaporă, sărurile prezente se concentrează și sunt eliminate din sistemul de răcire prin purjară.

Pierderile de apă prin evaporare și purjare sunt completate prin apă de adaos, tratată în vederea eliminării suspensiilor, O_2 , și CO_2 . Datorită cantităților mici de apă care se pierd, apa din circuit și cea de adaos pot fi tratate și cu reactivi chimici în vederea împiedicării depunerilor de cruste sau apariției fenomenelor de coroziune.

8. Apa de alimentare a cazanelor. Efectul impurităților cu acțiune directă asupra cazanelor.

Acționează direct asupra materialelor de construcție a cazanelor. Din această categorie fac parte impurități de tipul acizilor humici, acizi anorganici, precum și unele săruri care în condițiile din cazan, hidrolizează acid. Acțiunea acestor impurități se manifestă prin procese de coroziune, care poate fi omogenă sau eterogenă. **Coroziunea omogenă** se manifestă prin acțiunea acizilor asupra fierului, pe care îl dizolvă. În urma acestui proces are loc subțierea peretelui țevilor din cazan.

Cea mai periculoasă este **coroziunea eterogenă**, care se datorează discontinuităților din pelicula protectoare care conduce la formarea unor pile în care metalul funcționează ca și anod, în punctele descoperite, dizolvând fierul, iar filmul de protecție funcționează ca și catod și pe el se descarcă hidrogenul.

Acest proces de coroziune eterogenă este accelerată de prezența în apă a unor săruri solubile sau a O_2 care funcționează cași depolarizant, legând hidrogenul.

9. Decarbonatarea apei. Decarbonatarea cu lapte de var.

Prin decarbonatarea apei se urmărește eliminarea bicarbonaților solubili în special a celor de calciu și magneziu care în condițiile din cazan pot precipita depunându-se pe pereții cazanului sub formă de cruste.

Decarbonatarea cu lapte de var constă în eliminarea durtății temporare calcice prin precipitare sub formă de carbonat de calciu. Concomitent cu eliminarea durtății calcice are loc și eliminarea dioxidului de carbon.

Eficacitatea decarbonatării cu lapte de var constă în obținerea unei ape cu durtatecarbonatică reziduală minimă, respectiv o alcalinitate minimă.

Dar apele naturale conțin în afară de bicarbonat de calciu bicarbonat de magneziu. Pentru obținerea unei alcalinități reziduale minime adică, pH-ul trebuie să fie 9,8, când magneziul nu precipită decât doar parțial, deoarece prin tratare cu lapte de var bicarbonatul de magneziu se transformă în carbonat de magneziu solubil și doar în mică măsură în hidroxid de magneziu insolubil.

Eficiența decarbonatării cu var poate fi mărită prin:

- creșterea temperaturii;
- recircularea precipitatului de carbonat de calciu care acționează ca și catalizator al precipitării;
- utilizarea unor centrii de cristalizare.

10. Deditateea apei. Dediturizarea apei.

Prin deditateea apei se înțelege proprietatea conferită apei de către sărurile solubile de calciu și magneziu. Deditateea apei este de trei feluri:

- **Deditateea temporară**, care este determinată de bicarbonații de calciu și magneziu și i se spune temporară deoarece la fierbere este eliminată sub formă carbonat de calciu și hidroxid de magneziu, insolubili.

- **Deditateea permanentă** este determinată de celelalte săruri solubile de calciu și magneziu, respectiv cloruri și sulfatați.

- **Deditateea totală** este suma celor două deditați de mai sus.

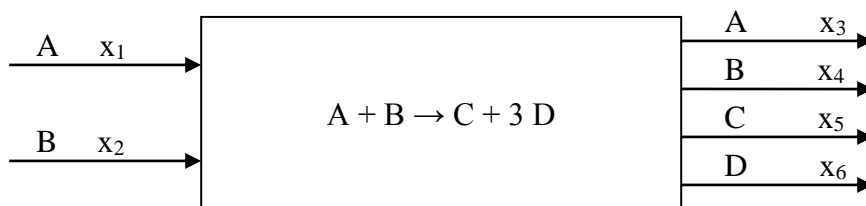
Dediturizarea apei se aplică în cazul cazanelor de joasă presiune și pentru rețele de termoficare.

Dediturizarea apei se realizează pe schimbători de ioni cationici, puternic acizi, în forma ionică R-Na.

În timpul dediturizării apei, ionii de calciu și de magneziu sunt înlocuiți de ionii de sodiu, respectiv sărurile de calciu și magneziu sunt transformate în săruri de sodiu.

Regenerarea schimbătorilor de ioni se face cu o soluție de clorură de sodiu 10%.

1. Se consideră reacția $A + B \rightarrow C + 3 D$, care are loc într-un reactor în regim staționar.



Dacă gradul de transformare al reactantului A este de 90 %, iar excesul de reactant B este de 200 %, să se stabilească:

a) bilanțul total

b) bilanțul parțial pentru fiecare component

c) compoziția la ieșirea din reactor (%)

a) **Bilanțul total**

$$I \pm G = \pm A + E$$

$$\text{Regim staționar } \pm A = 0$$

$$I \pm G = E$$

$$I = x_1 + x_2$$

$$E = x_3 + x_4 + x_5 + x_6$$

$\pm G$ – se exprimă în funcție de bază (baza poate fi oricare din fluxurile de intrare sau ieșire). Se conferă bazei valoarea 1 sau 100.

Se alege x_1 bază.

$$+ G = \alpha x_1 + 3 \alpha x_1 = 4 \alpha x_1$$

$$- G = \alpha x_1 + \alpha x_1 = 2 \alpha x_1$$

Bilanțul total va fi:

$$x_1 + x_2 + 4 \alpha x_1 - 2 \alpha x_1 = x_3 + x_4 + x_5 + x_6$$

$$x_1 + x_2 + 2 \alpha x_1 = x_3 + x_4 + x_5 + x_6$$

b) **Bilanțurile parțiale**

A:

$$I - G = E$$

$$x_1 - \alpha x_1 = x_3$$

B:

$$I - G = E$$

$$x_2 - \alpha x_1 = x_4$$

C:

$$+ G = E$$

$$\alpha x_1 = x_5$$

D:

$$+ G = E$$

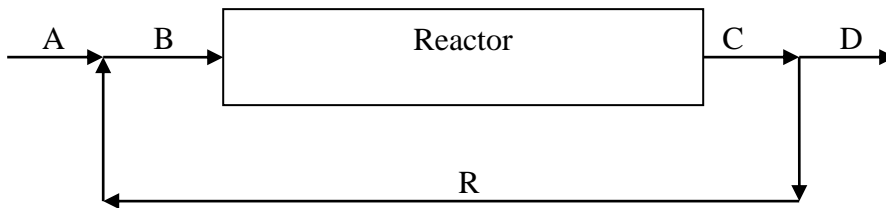
$$3 \alpha x_1 = x_6$$

c) Compoziția (%) la ieșirea din reactor

Exces de reactant B de 200 % Se conferă bazei valoarea 1 kmol.
 $x_1 = 1 \text{ kmol}$
 $x_2 = x_1 + \frac{200}{100} x_1 = 3 x_1 = 3 \text{ kmoli}$
 $x_2 = 3 x_1$
 $x_3 = x_1 - \alpha x_1 = 1 - 0,9 \cdot 1 = 0,1 \text{ kmoli}$
 $x_4 = x_2 - \alpha x_1 = 3 - 0,9 \cdot 1 = 2,1 \text{ kmoli}$
 $x_5 = \alpha x_1 = 0,9 \cdot 1 = 0,9 \text{ kmoli}$
 $x_6 = 3 \alpha x_1 = 3 \cdot 0,9 \cdot 1 = 2,7 \text{ kmoli}$

$x_3 + x_4 + x_5 + x_6 \dots\dots\dots 100 \%$
 $\% A = \frac{x_3}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 1,7 \%$
 $\% B = \frac{x_4}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 36,2 \%$
 $\% C = \frac{x_5}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 15,5 \%$
 $\% D = \frac{x_6}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 46,5 \%$

2. Sinteza produsului D are loc într-un sistem ciclic ideal cu gradul de transformare de 20 %. Să se determine fluxurile de materiale știind că instalația produce 1000 t/zi.



Răspuns:

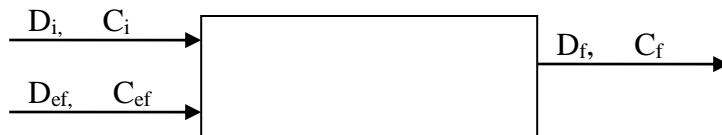
$A + R = B$
 $B = C$
 $C = D + R$
 $D = \alpha B$
 $R = (1 - \alpha)B$
 $A = D$

$A = D = 1000 \text{ t/zi}$
 $B = \frac{D}{\alpha}$
 $B = \frac{1000}{0,2} = 5000 \text{ t/zi}$
 $B = C = 5000 \text{ t/zi}$
 $R = B - A$
 $R = 5000 - 1000 = 4000 \text{ t/zi}$

3. Un obiectiv industrial deversează un efluent rezidual într-un râu al cărui debit este de 10 m³/s. Efluentul rezidual este deversat cu un debit de 0,1 m³/s și conține ca poluant substanța organică P a cărei concentrație medie este de 3000 mg/L. Concentrația poluantului P în amonte de punctul de deversare lor este de 20 mg/L. Agenția de Protecția Mediului a stabilit o limită a poluantului P în aval

de 100 mg/L. Considerând amestecarea totală în punctul de deversare, obiectivul industrial are permisiunea de a deversa efluentul fără un tratament prealabil?

Secțiunea de râu unde are loc deversarea se poate considera un sistem a cărui schemă bloc este următoarea:



$$D_i = 10 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$D_{ef} = 0,1 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$C_i = 20 \text{ mg/L}$$

$$C_{ef} = 3000 \text{ mg/L}$$

$$C_{limită} = 100 \text{ mg/L}$$

Răspuns:

Ecuțiile de bilanț de materiale care se pot scrie pentru sistemul considerat sunt:

$$D_i + D_{ef} = D_f$$

$$D_i \cdot C_i + D_{ef} \cdot C_{ef} = D_f \cdot C_f$$

$$10 \cdot 20 + 0,1 \cdot 3000 = (10 + 0,1) \cdot C_f$$

$$500 = 10,1 \cdot C_f$$

$$C_f = 49,5 \text{ mg/L}$$

$C_f < C_{limită}$ obiectivul industrial poate deversa efluentul fără un tratament prealabil

4. La analiza unei probe de apă s-au determinat următorii parametri: $p = 0,5 \text{ meq/dm}^3$, $m = 1,5 \text{ meq/dm}^3$, $\text{Ca}^{2+} = 2 \text{ meq/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 0,5 \text{ meq/dm}^3$. Să se determine concentrația CO_3^{2-} , HCO_3^- , durezza temporară, totală și permanentă, în meq/dm^3 .

Apa prezentant p este de tip1, rezultă:

$$p = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = m - 2p = 1,5 - 0,5 \cdot 2 = 0,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_{tp} = m = 1,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_t = d_{\text{Ca}} + d_{\text{Mg}} = 2 + 0,5 = 2,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_p = d_t - d_{tp} = 2,5 - 1,5 = 1,0 \text{ meq/dm}^3$$

5. La analiza unei probe de apă s-au determinat următorii parametri: $-p = 0,5 \text{ meq/dm}^3$, $m = 2,5 \text{ meq/dm}^3$, $\text{Ca}^{2+} = 3 \text{ meq/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 1,0 \text{ meq/dm}^3$. Să se determine concentrația CO_2 , HCO_3^- , durezza temporară, totală și permanentă, în meq/dm^3 .

Apa prezentant -p este de tip2, rezultă:

$$[\text{CO}_2] = -p = 0,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = m = 2,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_{tp} = m = 2,5 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_t = d_{\text{Ca}} + d_{\text{Mg}} = 3 + 1 = 4,0 \text{ meq/dm}^3$$

$$d_p = d_t - d_{tp} = 4,0 - 2,5 = 1,5 \text{ meq/dm}^3$$

TRANSFER DE MASĂ

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 umplutură- relații pentru determinarea: *a)* suprafeței de transfer de masă; *b)* volumului și înălțimii umpluturii (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 m³ 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 ($G, L, L_{min}, n_{abs}, Y_b, Y_v, X_b, X_v, X_b^*, X_v^*, Y_b^*, Y_v^*$). 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):

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

Fracția 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.

Liniile 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 reziduuului:

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

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 componentei 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, $kmolA/m^2 \cdot h \cdot kmolA/kmol\ gaz(lichid)$, ΔY_{med} , ΔX_{med} - forța motoare medie în raport cu faza gazoasă, respectiv lichidă, $kmolA/kmol\ gaz(lichid)$, 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 :

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

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 Δt_{med} se calculează utilizând relația logaritmică și se exprimă

în unități de temperatură:
$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_M - \Delta t_m}{\ln \frac{\Delta t_M}{\Delta t_m}}, \text{ [} ^\circ C \text{].}$$

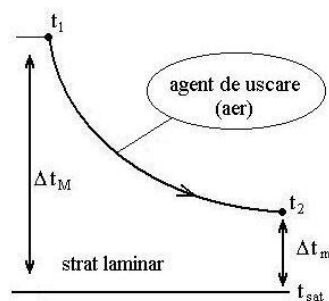
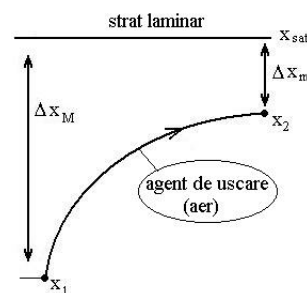


Diagrama diferenței de temperatură între agentul de uscare și material



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:

$$\Delta x_{med.} = \frac{\Delta x_M - \Delta x_m}{\ln \frac{\Delta x_M}{\Delta x_m}}, \text{ kg um./kg gaz.}$$

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:

amestecarea materiei prime (F) cu solventul (S) rezultând amestecul ternar nemiscibil (M): $F + S = M$

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: $M = E + R$

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

din extract: $E = E_p + S_E$, E_p - extract produs (nu conține solvent), S_E - solvent eliminat din extract;

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:

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

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

Fracțiile 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:

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

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

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

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

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

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 rezidului:

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

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.

- cantitatea de alcool etilic:

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

- cantitatea de aer:

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

- 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 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:

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

Subiectul A5.

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

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

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

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:

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

AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + 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.

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

7. Complexitatea modelelor analitice se poate reduce prin formularea unor ipoteze simplificatoare asupra modului in care sistemul este parcurs de catre fluxul de proprietate (materie, energie, etc.). Precizati si definiti modelele ideale de flux.

R.:

- modelul de amestecare ideală - în interiorul sistemului nu există gradient de proprietate (exemplu : vase de reactie cu amestecare puternica 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 si lungime mare).

8. Definiti estimatorul celor mai mici patrate pentru cazul unui proces cu o intrare si o iesire (se dispune de “n” seturi de date), dependenta dintre iesire si intrare fiind liniara.

R. In cazul dependentei 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:

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

Coefficientii a_0 si a_1 se determina din sistemul obtinut prin egalarea cu zero a derivatelor partiale de ordinul I ale lui F.

9. Definiti functia scop si precizati doua din criteriile economice care se utilizeaza ca si criterii de optimizare.

R. Functia scop este expresia matematica a criteriului de optimizare si arata dependenta dintre marimea a carei valoare trebuie adusa la optim si variabilele procesului (interdependenta acestora este exprimata prin modelul matematic). Criterii economice: profitul, durata de recuperare a investitiei.

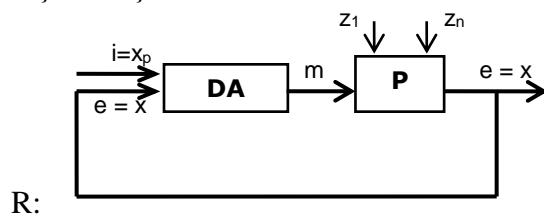
10. Definiti etapele care se parcurg in cazul cautarii optimului pentru o functie scop multivariabila (in cazul metodelor numerice de cautare):

R. Etape:

- fixarea unui punct de pornire (vector de start) in spatiul variabilelor;
- cautarea efectiva a optimului printr-un algoritm specific fiecarei metode;
- oprirea cautarii pe baza unui “criteriu de stop” – distanta dintre ultimii doi vectori de pozitie ai variabilelor sa fie mai mica decat precizia dorita de localizare a optimului.

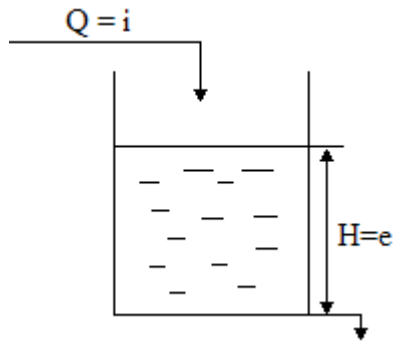
Aplicații:

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



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.

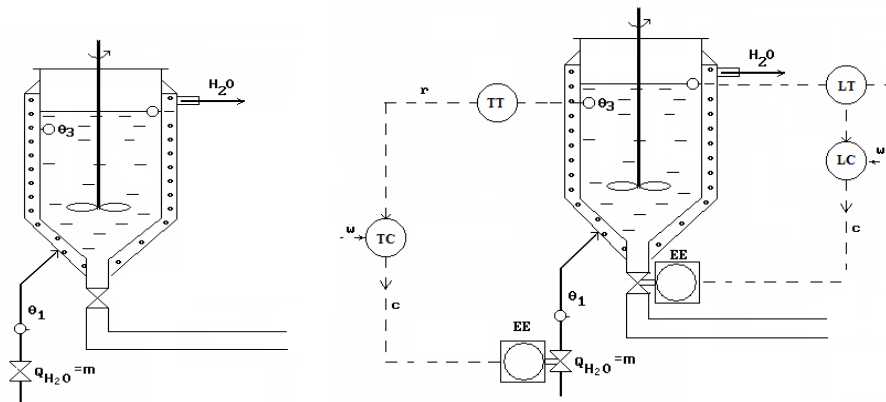
Coeficientul de transfer K se calculează cu relația:
$$K = \frac{\Delta e}{\Delta i} = \frac{32 - 9,4}{27 - 9} = 1,25 \frac{\text{cm}}{\text{l/h}}$$

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 - exponențiala.

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 , dependența 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 functia scop (de o singura variabila independenta) $F(x)$, cu x definit in intervalul standard $[0, 1]$. Precizati valoarea intervalului de incertitudine dupa „ n ” evaluari ale functiei scop in cazul utilizarii metodei sectiunii de aur ca si tehnica de cautare a optimului.

R. Metoda sectiunii de aur este o metoda de cautare care se bazeaza pe utilizarea raportului sectiunii de aur (0.618...) in plasarea punctelor in care se realizeaza evaluarea functiei scop. Particularitatea (avantajul) metodei consta in faptul ca, la fiecare secventa de cautare, este necesar sa fie calculata valoarea functiei intr-un singur punct, in celalalt punct ea fiind cunoscuta de la secventa precedenta. La un pas oarecare „ k ”, segmentul cu care se face plasarea perechii secventiale are valoarea $d_k=(0,618..)^k$. Numarul de valori atribuit variabilei dupa „ k ” secvente este $n=k+1$ si deci intervalul de incertitudine dupa n evaluari ale functiei scop este $l_n=(0,618..)^{n-1}$.

PROCESE ELECTROCHIMICE

1. Legile electrolizei, randament de curent (definiții, relații de calcul, semnificația simbolurilor, unități de măsură).

2. Se dă celula de electroliză: (+) Cu/H₂SO₄(aq)//Na₂SO₄(aq)/Cu (-).

Să se scrie reacțiile care au loc în timpul electrolizei la anod și la catod, precum și reacția globală de celulă. Explicați de ce ionii Na⁺ nu migrează din compartimentul catodic în cel anodic.

3. Se dau compoziția băii de nichelare Watts, respectiv regimul de lucru:

Compoziție, regim de lucru	g/L
NiSO ₄ ·7H ₂ O	250-300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60-80
H ₃ BO ₃	30-40
Agenti de luciu si nivelare:	
p-Toluen-sulfamidă	2
Cumarină	0,1
Adaos antipitting	
Lauril-sulfat de sodiu	0,01
Regim de lucru:	
Temperatură [°C]	55-60
Densitate de curent [A m ⁻²]	400-600
pH	4,5-5

Să se indice rolul fiecărui component. Care este procesul catodic care afectează randamentul de curent?

4. Reacțiile de electrod la extragerea electrochimică a zincului din soluții acide de electrolit.

5. Principiul rafinării electrolitice a metalelor.

6. Moduri de conectare electrică a electrozilor în reactoarele electrochimice.

7. Operații de pregătire a suprafeței pieselor în galvanotehnică (Clasificarea și enumerarea operațiilor).

8. Reactorul electrochimic. Prezentarea componentelor reactorului și a circuitului electric de conectare la sursa de energie electrică.

9. La electroliza unei soluții apoase de ZnSO₄, la catod are loc depunerea zincului concomitent cu degajarea hidrogenului. La un curent de 200 A, timp de 16 minute și 5 secunde s-a depus o anumită cantitate de zinc și s-au degajat 0,3 moli de hidrogen.

a) Sa se scrie reacțiile care au loc la catod;

b) Sa se calculeze cantitatea de zinc depusă la catod, respectiv randamentul de curent pentru depunerea zincului și pentru degajarea hidrogenului. Se dau $A_{Zn}=65$, $A_H=1$.

10. Pe o placă metalică cu suprafața de 1 m² se depune prin electroliza un strat de nichel cu grosimea de 10 μm, dintr-o soluție care conține NiSO₄. Sa se calculeze timpul necesar depunerii dacă electroliza decurge la

un curent constant de 400 A. Se consideră randamentul de curent pentru depunerea nichelului 75%. Se dau $A_{Ni}=59$, $\rho_{Ni}=8.9 \text{ g/cm}^3$, $F = 96.500 \text{ C/mol}$.

Rezolvări:

Subiectul 1:

Legea I: masa de substanță formată sau transformată la electrozi este proporțională cu cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză:

$$m = k \cdot Q \quad (1)$$

în care: m este masa de substanță, kg

Q - cantitatea de electricitate, C

k - echivalentul electrochimic, în kg/C.

Legea II: masele de substanță care se formează sau se transformă la electrozi, la trecerea aceleiași cantități de electricitate, sunt proporționale cu echivalenții lor chimici:

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = \dots = \frac{m_n}{E_n} \quad (2)$$

în care: $m_{1,2,\dots,n}$ sunt masele de substanță, kg

$E_{1,2,\dots,n}$ - echivalenții chimici respectivi.

Expresia matematică uzuală a legilor electrolizei:

$$m = \frac{A}{zF} Q \quad (3)$$

F - numărul lui Faraday, C/mol

A - masa atomică a metalului, kg/mol

Pentru a putea ține cont de abaterile aparente de la legile electrolizei, în cazul în care au loc reacții paralele, s-a introdus noțiunea de randament de curent. Prin definiție, randamentul de curent reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate teoretic necesară Q_i și cantitatea de electricitate practic folosită Q_p pentru a obține sau a transforma pe electrod aceeași cantitate de substanță:

$$\eta = \frac{Q_i}{Q_p} \quad (4)$$

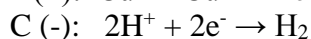
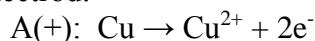
Randamentul de curent se mai poate exprima și ca raportul dintre cantitatea de substanță practic formată sau transformată la electrozi m_p și cantitatea de substanță m_i care s-ar forma sau transforma la electrozi la trecerea aceleiași cantități de electricitate:

$$\eta = \frac{m_p}{m_i} \quad (5)$$

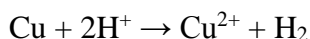
Pentru a exprima randamentul de curent în procente, rapoatele din relațiile (4) și (5) se înmulțesc cu 100.

Subiectul 2:

Reacții de electrod:



Reacția globală:



Intrucât ionii de Na^+ au sarcină electrică pozitivă, migrarea lor se face în sensul câmpului electric, adică de la anod (+) spre catod (-).

Subiectul 3:

Sulfatul de nichel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), este componenta principală a băii de nichelare Watts (sursa de Ni^{2+}) și are rolul de a asigura o concentrație corespunzătoare de ioni de nichel în compoziția electrolitului.

Clorura de nichel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), prin prezența ionilor de Cl^- , are rolul de a evita procesul de pasivare a anozilor de nichel, chiar și la densități de curent mari.

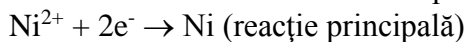
Acidul boric (H_3BO_3) are rolul de a menține pH-ul băii de electroliza sub 5, împiedicând precipitarea în imediata vecinătate a electrozilor a ionilor de Ni^{2+} sub formă de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, care va fi înglobat ulterior în depozitul galvanic rezultând depuneri necorespunzătoare.

Agenții de luciu și nivelare: au rol favorabil atât pentru obținerea unor depuneri microcristaline compacte, netede și lucioase, evitând introducerea unei etape ulterioare de lustruire mecanică în procesul tehnologic de galvanizare, cât și pentru evitarea unor depuneri spongioase sau pulverulente și uniformizarea proeminențelor. Agenții de luciu (p-toluen-sulfamidă) și nivelare (cumarina) acționează prin adsorbție pe suprafața metalului, efectul de nivelare este mai intens pe micro-vârfuri decât în micro-cavități.

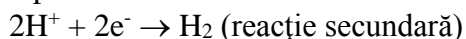
Procesul de depunere catodică a nichelului are loc concomitent cu degajarea hidrogenului, din această cauză pot apărea depuneri sub formă de “pitting” (suprafață poroasă). Agenții anti-pitting sunt substanțe tensioactive (lauril-sulfatul de sodiu) și au rolul de a evita acest efect al degajării hidrogenului.

Procesul catodic care afectează randamentul de curent:

Procesele ce au loc la catod în depunerea galvanică a nichelului sunt :



– procesul care afectează randamentul de curent

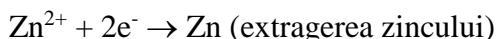


Randamentul de curent pentru depunerea nichelului crește cu creșterea densității de curent, cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației de sulfat de nichel. Randamentul de curent în condiții optime ajunge la 90-95%.

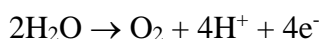
Subiectul 4:

Reacțiile de electrod la extragerea electrochimică a zincului din soluții acide de electrolit:

La catod:



La anod:



Subiectul 5:

Principiul rafinării electrolitice a metalelor este următorul: prin polarizarea anodică a metalului care trebuie purificat, acesta trece în soluție, împreună cu metalele mai electronegative. Mai pot trece în soluție și unele metale mai electropozitive, a căror potențial nu este cu mult mai mare de cel al metalului supus purificării. Celelalte metale mai electropozitive, care nu se pot dizolva anodic, cad pe fundul reactorului electrochimic, unde formează “nămolul anodic”. La catod se depune practic numai metalul pur. Rafinarea electrochimică a metalelor, în afara obținerii acestora în stare pură, permite recuperarea unor impurități valoroase, în special a metalelor nobile, prin prelucrarea nămolului anodic. Rafinarea electrochimică a metalelor este practică pentru o serie de metale cum sunt: cupru, argint, aur, nichel, plumb.

Subiectul 6:

Moduri de conectare electrică a electrozilor în reactoarele electrochimice.

În funcție de modul de conectare la bornele sursei de tensiune se disting două tipuri de electrozi: monopolari și bipolari.

Electrozii monopolari (figura 1) funcționează pe ambele fețe fie în calitate de anod, fie în calitate de catod, adică au o singură polaritate. Toți electrozii de aceeași polaritate se leagă la aceeași bornă a sursei de tensiune (legare în paralel). Tensiunea de lucru totală este dată de tensiunea dintre o pereche de electrozi. Intensitatea curentului care trece prin electrolizor este dată de suma intensităților care traversează electrozii de aceeași polaritate.

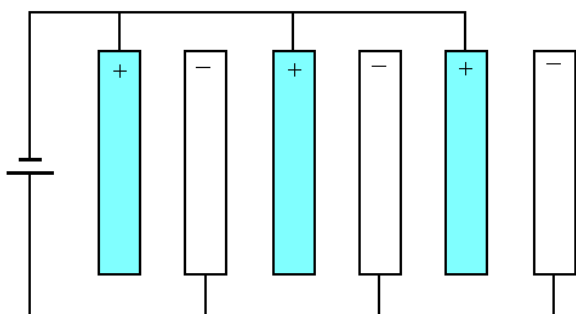


Fig. 1 Electrozii monopolari

În cazul electrozilor bipolari (figura 2), la bornele sursei de tensiune se leagă doar electrozii terminali ai reactorului electrochimic. Tensiunea de lucru totală este egală cu suma tensiunilor dintre toți electrozii, iar intensitatea curentului care traversează celula este egală cu intensitatea curentului care traversează fiecare electrod în parte, adică electrozii sunt conectați în serie.

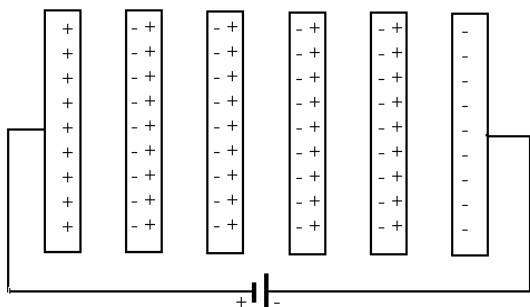


Fig. 2 Electrozii bipolari

Subiectul 7:

Operații de pregătire a suprafeței pieselor în galvanotehnică.

Pregătirea suprafețelor metalice înaintea galvanizării este necesară pentru asigurarea unei aderențe cât mai bune a stratului de metal depus de suport. Aderența depunerilor este determinată de gradul de îndepărtare a impurităților de pe suprafața suportului. După natura lor impuritățile de pe suprafața pieselor supuse acoperirilor galvanice sunt de trei tipuri:

- oxizi și săruri metalice;
- uleiuri, grăsimi sau alte substanțe organice;
- incluziuni mecanice.

Pregătirea suprafețelor se poate face în trei moduri:

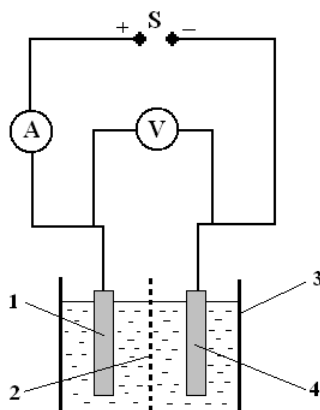
- prelucrare mecanică
- prelucrare chimică
- prelucrare electrochimică
- Prelucrare mecanică:
 - șlefuire;
 - lustruire;
 - periere;
 - sablare.

- Prelucrarea chimică:
 - Degresare chimică
 - cu soluții alcaline;
 - cu solvenți organici;
 - Decapare;
 - Lustruire chimică.
- Prelucrarea chimică și electrochimică:
 - Degresare electrochimică se poate face catodic, anodic sau combinat;
 - Lustruire electrochimică.

Subiectul 8:

Celula electrochimică în care au loc procesele de electroliză reprezintă reactorul electrochimic. Electrozii sunt conectați la o sursă exterioară de tensiune S (continuă), prin intermediul unor conductori metalici. Pentru măsurarea curentului care traversează reactorul electrochimic se folosește un ampermetru, iar pentru măsurarea tensiunii aplicate la electrozi se folosește un voltmetru. Principalele componente ale unui reactor electrochimic simplu sunt următoarele:

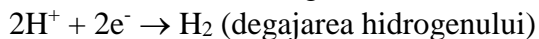
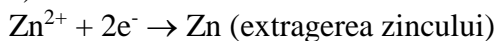
S – sursă de tensiune continuă; A – ampermetru; V – voltmetru; 1- anod; 2 – separator interpolar; 3 – corpul reactorului; 4 – catod.



În timpul funcționării unui electrolizor este posibilă destul de rar îndepărtarea produșilor de reacție, astfel încât aceștia se acumulează în electrolit în vecinătatea electrozilor, de unde se poate realiza un transfer de masă spre contraelectrod. Pentru a evita reacțiile secundare care provoacă micșorarea randamentului de curent, spațiile electrodice se separă cu ajutorul membranelor sau a diaframelor.

Subiectul 9:

a) Reacțiile care au loc la catod sunt :



b) Cantitatea totală de electricitate consumată la catod în cele două procese de electrod este:

$$Q_{\text{total}} = I \cdot t = 200 \cdot 965 = 193000 \text{ C} = 2F$$

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{Zn}} + Q_{\text{H}_2}$$

Timpul de electroliza este:

$$t = 16 \cdot 60 + 5 = 965 \text{ s}$$

Cantitatea de hidrogen degajată la catod este 0,3 moli de hidrogen.

Aplicăm expresia matematică uzuală a legilor electrolizei pentru procesul catodic de degajare a hidrogenului:

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{z \cdot F} \cdot Q_{\text{H}_2}$$

Din aceasta relație se determină cantitatea de electricitate consumată pentru degajarea hidrogenului:

$$Q_{H_2} = \frac{m_{H_2} \cdot z \cdot F}{M_{H_2}} = n_{H_2} \cdot z \cdot F = 0,3 \cdot 2 \cdot 96500 = 57900(C) = 0,6F$$

Cantitatea de electricitate consumata pentru depunerea zincului este:

$$Q_{Zn} = Q_{total} - Q_{H_2} = 2F - 0,6F = 1,4F = 135100(C)$$

Cantitatea de zinc depusă la catod se calculeaza folosind expresia matematica uzuală a legilor electrolizei:

$$m_{Zn} = \frac{A_{Zn}}{z \cdot F} \cdot Q_{Zn} = \frac{65}{2 \cdot 96500} \cdot 135100 = 45,5 \text{ g}$$

Randamentul de curent pentru depunerea zincului:

$$\eta_{Zn} = \frac{Q_{Zn}}{Q_{Zn} + Q_{H_2}} \cdot 100 = \frac{Q_{Zn}}{Q_{total}} \cdot 100 = \frac{1,4F}{2F} \cdot 100 = \frac{135100}{193000} \cdot 100 = 70\%$$

Randamentul de curent pentru degajarea hidrogenului se calculează cu relația:

$$\eta_{H_2} = 100 - \eta_{Zn} = 30\%$$

Subiectul 10:

Reactia de electrod la depunerea nichelului este: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

Se fac următoarele notații:

S-suprafața electrodului; $S=1 \text{ m}^2 = 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$

δ -grosimea stratului de nichel depus; $\delta = 10 \text{ }\mu\text{m} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

Volumul de nichel depus are expresia:

$$V = S \cdot \delta = 1 \cdot 10^4 \cdot 10 \cdot 10^{-4} = 10(\text{cm}^3)$$

Masa nichelului depus la catod prin electroliză se calculează cu relația:

$$m_{Ni} = \rho_{Ni} \cdot V = 8,9 \cdot 10 = 89(\text{g})$$

Expresia matematică uzuală a legilor electrolizei pentru procesul catodic de depunere a nichelului:

$$m_{Ni} = \frac{A_{Ni}}{z \cdot F} \cdot Q_{Ni}$$

Cantitatea de electricitate consumata pentru depunerea nichelului este:

$$Q_{Ni} = \frac{m_{Ni} \cdot z \cdot F}{A_{Ni}} = \frac{89 \cdot 2 \cdot 96500}{59} = 291135(C)$$

Randamentul de curent pentru depunerea nichelului se calculează cu relația:

$$\eta_{Zn} = \frac{Q_{Ni}}{Q_{total}} \cdot 100$$

Cantitatea totală de electricitate consumată la catod este:

$$Q_{total} = \frac{Q_{Ni}}{\eta_{Zn}} \cdot 100 = \frac{291135}{0,75} = 388180(C)$$

$$Q_{total} = I \cdot t$$

Timpul de electroliză este:

$$t = \frac{Q_{total}}{I} = \frac{388180}{400} = 970(s) \approx 16 \text{ minute}$$

PROTECȚIA MEDIULUI

1. Definiți mediul înconjurător.

Mediul înconjurător reprezintă totalitatea factorilor fizici, chimici, meteorologici și biologici dintr-un loc dat cu care un organism viu vine în contact.

2. Care sunt factorii de mediu?

Factorii de mediu sunt apa, aerul, solul și subsolul.

3. În ce constă protecția mediului?

Protecția mediului are ca scop păstrarea echilibrului ecologic, menținerea și ameliorarea calității factorilor de mediu naturali. naturale, asigurarea unor condiții de muncă și viață tot mai bune generațiilor.

4. În ce constă poluarea mediului și ce este un poluant ?

Poluarea mediului constă în acele acțiuni care pot produce ruperea echilibrului ecologic, sau pot dăuna sănătății. Un poluant reprezintă orice substanță solidă, lichidă, gazoasă sau sub formă de energie care, introdusă în mediu, modifică echilibrul constituenților acestuia.

5. Enumerați surse naturale și antropice de poluare a mediului.

Sursele naturale de poluare sunt : incendiile naturale din păduri și savane, vânturile, vulcanii activi, apele subterane acide sau alcaline, plantele prin intermediul polenului pus în libertate în perioada de înflorire și schimbările meteorologice bruște.

Sursele antropice de poluare sunt : industria, transporturile, comunitățile umane, agricultura.

6. Dați exemple de factori care influențează dispersia poluanților în atmosferă.

Factorii care influențează dispersia poluanților în atmosferă sunt : vântul, calmul atmosferic, turbulența aerului, umiditatea aerului, temperatura, coșurile industriale.

7. Care sunt procesele ce stau la baza autopurificării apelor ?

Procesele ce stau la baza autopurificării apelor sunt : diluția, sedimentarea, radiațiile solare și temperatura.

8. Dați exemple de tipuri de poluare a solului (5 exemple).

poluarea prin excavare la zi

poluarea prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de deșeuri

poluarea cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, acizi, baze, săruri) provenite din industrie

poluarea cu substanțe purtate de aer

poluarea cu materii radioactive

poluarea cu deșeuri și reziduuri organice din industria alimentară ușoară

poluarea cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestieră
poluarea cu dejecții animale
poluarea prin eroziune și alunecare
poluarea prin sărăturare
poluarea prin acidifiere
poluarea prin exces de apă
poluarea prin exces sau carențe de elemente nutritive
poluarea prin compactare sau formare de crustă
poluarea prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
poluarea cu pesticide
poluarea cu agenți patogeni contaminanți

9. Care sunt principiile care stau la baza gestionării deșeurilor?

principiul protecției resurselor primare
principiul măsurilor preliminare corelat cu principiul utilizării BAT (Best Available Technology – cele mai bune tehnologii)
principiul prevenirii
principiul poluatorul plătește corelat cu principiul responsabilității producătorului și cel al responsabilității utilizatorului
principiul substituției
principiul proximității corelat cu principiul autonomiei
principiul subsidiarității
principiul integrării

10. Pe baza cui se stabilesc normele de calitate ale factorilor de mediu ?

Normele de calitate ale factorilor de mediu se stabilesc pe baza concentrației maxime a poluantului care poate fi : momentană, pe ozi, săptămânală, lunară sau anuală.

REACTOARE

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

R:

caracteristicile termodinamice si cinetice ale transformarii chimice;

hidrodinamica mediului de reactie (circulatia fluidelor in reactor si modul de punere in contact al fazelor);

caracteristicile proceselor de transfer de masa si caldura;

2. Clasificarea reactoarelor pe baza fazelor prezente in reactor.

R:

Reactoare omogene (monofazice): in reactor este prezenta o singura faza, gazoasa sau lichida

Reactoare heterogene (multifazice) – in reactor sunt prezente cel putin doua faze:

bifazice: gaz si lichid, lichid si lichid, gaz si solid, lichid si solid

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).

3. 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]:

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

4. 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).

5. Prezentați etapele de desfășurare a unei sarje într-un reactor discontinuu.

R.: Desfășurarea unei sarje într-un reactor discontinuu poate fi divizată în cinci etape:

Incarcarea reactivilor

Aducerea la condițiile cerute de presiune și temperatura a amestecului de reacție

Desfășurarea reacției

Reîntoarcerea la condiții normale de temperatură și presiune

Golirea și curățarea reactorului

6. Precizați caracteristicile regimurilor termice în care pot fi operate reactoarele.

R.: Regimuri termice de operare a reactoarelor:

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).

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.

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.

7. 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).

8. 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;

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

R:

Forma generală:

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

10. Adsorbție însoțită de reacție chimică: precizați efectele reacției chimice în fază 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 fază lichidă, amplificarea putând fi atât de mare încât controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase.

APLICATII – REACTOARE

A1. a) Definiti urmatorii parametri care caracterizeaza transformarile chimice:

Conversie: X_A

Randament: $\eta_{P/A}$

Selectivitate: $\sigma_{P/A}$

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

Sa se calculeze valorile celor trei parametri si relatia 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. Circulatia unui fluid intr-un reactor continuu a fost studiata cu ajutorul unei experiente pe baza semnalului treapta. Pentru o anumita valoare a debitului de alimentare au fost obtinute urmatoarele concentratii ale trasorului la iesirea din reactor:

Timpul t, [s]	0	5	10	20	30	40	50	70	80	95	100	110
Conc. trasor [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 functiei de repartitie integrala a distributiei 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 ⇌ P + R are loc in prezenta unui inert în condiții izoterme la 790 °C și 3 bari. Sa se calculeze conversia la echilibru pentru cazul in care in amestecul initial sunt prezenti doar reactantul A si inertul (fractiile molare egale). Se cunoaste K_p = 1,006 bar.

R:

Fie y_i fractia molară a componentului “i” la echilibru (P_i – presiuni partiale, P presiunea totala). Constanta de echilibru bazata pe fractii molare are expresia :

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

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

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

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

In consecinta, la echilibru:

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

Avand in vedere valorile numerice mentionate mai sus, conversia la echilibru rezulta prin rezolvarea urmatoarei ecuatiei algebrice de gradul 2:

$$1.335 \cdot x_e^2 + 0.335 \cdot x_e - 0.67 = 0$$

A4. In solutii apoase de uree are loc reactia de transformare a acesteia in biuret. Cinetica reactiei este de ordinul II iar constanta de viteza are valoarea (la 80°C):

$$k = 2.38 \cdot 10^{-5} \quad \frac{m^3}{kmol \cdot h}$$

Considerand ca o solutie apoasa de uree cu concentratia de 20 kmol/m³ este depozitata intr-un rezervor cu amestecare asimilabil cu un reactor discontinuu, sa se calculeze durata limita de depozitare astfel incat procentul de uree descompusa sa fie sub 1%.

R :

Expresia vitezei de reactie (c_A – concentratia molară a ureei):

$$v_R = k \cdot c_A^2 = k \cdot c_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2$$

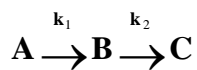
Expresia timpului de reactie in functie de conversie :

$$t = -c_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = -c_{A0} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-k \cdot c_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2} = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}$$

Pentru conversia finală $X_{Af}=0.01$, se obtine (ecuatia 14):

$$t = \frac{1}{k \cdot c_{A0}} \cdot \frac{X_{Af}}{1 - X_{Af}} = \frac{1}{2.38 \cdot 10^{-5} \cdot 20} \cdot \frac{0.01}{0.99} \approx 21 \quad \text{ore}$$

A5. Intr-un reactor tubular operat in regim adiabatic au loc reacțiile:



Reacțiile sunt reacții ireversibile de ordinul I, vitezele de reactie avand expresiile: $v_{R1} = k_1 \cdot c_A$ $v_{R2} = k_2 \cdot c_B$, entalpiile de reactie 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 ecuatiile diferentiale care descriu modificarea compozitiei si a temperaturii in lungul axei in regim stationar.

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, reactanții nu sunt prezenți la intrarea în reactor) : $C_A(0)=C_{A0}$, $C_B(0)=0$, $C_C(0)=0$ și $T(0)=T_0$.

TEHNOLOGIA SUBSTANȚELOR ANORGANICE

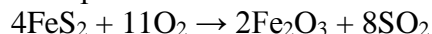
1. Etapele procedurii tehnologice de fabricare a acidului sulfuric

Procesul tehnologic de fabricare a acidului sulfuric presupune parcurgerea următoarelor etape:

- Prelucrarea materiilor prime;
- Obținerea gazelor cu conținut de dioxid de sulf;
- Purificarea uscată și umedă a gazelor cu conținut de dioxid de sulf;
- Oxidarea catalitică a dioxidului de sulf;
- Absorbția trioxidului de sulf;
- Purificarea gazelor reziduale.

2. Definiți etapele procesului de ardere a piritei conform modelului cu miez nereacționat, aplicat în studiul cineticii acestui proces

Reacția de ardere a piritei în atmosferă oxidantă este:



Arderea piritei este un proces necatalitic heterogen, de tip solid-gaz. Conform modelului cu miez nereacționat, procesul se desfășoară succesiv, în cinci trepte:

- Difuzia reactantului gazos (O_2) prin filmul de gaz cvasistaționar, care

înconjoară particula, spre suprafața acesteia;

- Difuzia reactantului gazos (O_2) prin stratul de cenușă către suprafața miezului nereacționat;

- Reacția chimică a oxigenului cu sulfura;

- Difuzia produsului de reacție gazos (SO_2) prin cenușă către suprafața

exterioară a particulei;

- Difuzia SO_2 de la suprafața exterioară a particulei prin filmul gazos către masa principală a fluidului.

Aceste trepte se desfășoară succesiv și constituie rezistențe în serie în desfășurarea procesului de ardere. Ori de câte ori una din trepte opune rezistență mult mai mare decât celelalte, acea treaptă poate fi considerată ca fiind treapta determinantă de viteză. Funcție de condițiile de lucru, oricare din aceste trepte poate determina viteza procesului. Prin urmare, este necesar să se cunoască treapta determinantă de viteză într-o situație dată, cât și condițiile de trecere dintr-o treaptă în alta. Deoarece reacția de ardere a bisulfurii de fier este ireversibilă, ultimele două trepte nu pot fi trepte determinante ale vitezei procesului de ardere.

3. Compoziția catalizatorilor utilizați în procesul de oxidare catalitică a dioxidului de sulf

În procesul de oxidare catalitică a dioxidului de sulf se folosesc catalizatori pe bază de pentaoxid de vanadiu activat cu sulfatul unui metal alcalin.

Masa catalitică cuprinde:

- masa activă constituită din V_2O_5 în proporție de 4-9%;

- activatori: sulfatai ai metalelor alcaline (K_2SO_4 sau $CaSO_4$);
- activatori suplimentari: CaO, BaO, MgO;
- stabilizatori ai masei active: P_2O_5 , B_2O_3 ;
- stabilizatori termici: Al_2O_3 .

Suporturile catalizatorilor folosiți în procesul de conversie a dioxidului de sulf sunt pe bază de materiale aluminosilicatiche naturale sau artificiale, cu conținut redus de Al_2O_3 . Suportul asigură structura fizică și rezistența mecanică a catalizatorului și trebuie să fie rezistent la atacul ceții de acid sulfuric.

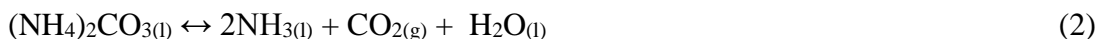
4. Etapele procedurii tehnologice de obținere a carbonatului de sodiu

Procesul tehnologic de fabricare a carbonatului de sodiu constă din următoarele etape principale:

- Obținerea soluției saturate de clorură de sodiu
- Purificarea soluției de clorură de sodiu
- Absorbția amoniacului în soluția saturată de clorură de sodiu
- Carbonatarea și cristalizarea dicarbonatului de sodiu
- Filtrarea și spălarea cristalelor de dicarbonat de sodiu
- Descompunerea termică a dicarbonatului de sodiu
- Regenerarea amoniacului
- Descompunerea termică a calcarului

5. Prezentați reacțiile care au loc în procesul de regenerare a amoniacului:

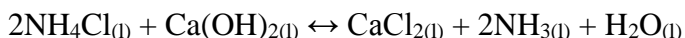
Eliminarea amoniacului din soluțiile conținând dicarbonat și carbonat de amoniu se realizează prin încălzire cu abur, când au loc reacțiile endoterme:



Reacția (1) începe la 30–40°C, iar reacția (2) la 65–70°C, temperatură la care se degajă practic numai dioxidul de carbon. La 80°C aproximativ 62% din dioxidul de carbon și numai 9% din amoniacul conținut în soluție trec în faza gazoasă. Cauza acestei comportări rezidă în solubilitatea ridicată și hidratarea puternică a amoniacului.

Accelerarea desorbției dioxidului de carbon și a amoniacului din faza lichidă se realizează prin barbotarea aburului, care are rolul de purtător termic dar și de diluare a fazei gazoase, fapt ce determină micșorarea presiunii de vapori a dioxidului de carbon și amoniacului deasupra soluției. În acest mod se realizează o mărire a forței motrice a procesului de desorbție.

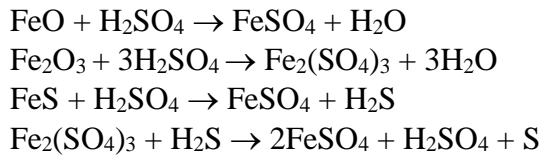
Regenerarea amoniacului legat are loc la 90–95°C, conform reacției:



Desorbția amoniacului din faza lichidă se realizează prin barbotare de abur.

6. Precizați reacțiile care au loc la obținerea sulfatului feros din cenușa de pirită

Componentul majoritar al cenușii de pirită este oxidul feric, alături de care în proporții mai reduse apare oxidul feros și sulfura feroasă. La prelucrarea cenușii de pirită cu acid sulfuric au loc următoarele reacții:



În insuficiență de sulfură, reducerea sulfatului feric se poate realiza cu fier metalic:



7. Fazele procesului tehnologic de obtinere a amoniacului

- Conversia catalitica a hidrocarburilor gazoase
- Conversia monoxidului de carbon
- Purificarea gazului brut de sinteza
- Sinteza amoniacului
- Separarea amoniacului din gazele de reactie
- Recircularea in proces a gazelor nereactionate

8. Fazele procesului tehnologic de obtinere a acidului azotic diluat

- Oxidarea catalitica a amoniacului
- Oxidarea oxidului de azot
- Prelucrarea oxizilor de azot in acid azotic diluat
- Purificarea gazelor reziduale de oxizi de azot

9. Fazele procesului tehnologic de obtinere a azotatului de amoniu din amoniac si acid azotic

- Neutralizarea acidului azotic cu amoniac
- Evaporarea solutiilor de azotat de amoniu
- Prelucrarea topiturii de azotat de amoniu in produs cristalizat sau granulat
- Uscarea azotatului de amoniu
- Racirea azotatului de amoniu

10. Fazele procesului tehnologic de obtinere a acidului fosforic de extractie

- Descompunerea rocii fosfatice cu acid sulfuric
- Filtrarea masei de reactie pe filtru banda sau filtru rotativ, cu obtinerea acidului fosforic de extractie (30-32 % P_2O_5)
- Spalarea pe filtru, in contracurent, a fosfogipsului cu apa;
- Recircularea solutiilor rezultate la spalare in procesul de descompunere a rocii fosfatice.

TEHNOLOGII DE EPURARE A APELOR UZATE

1. Epurarea primara

Tratarea primară, elimină materiile decantabile inerte, minerale sau organice, operație care are loc în decantoarele primare. Decantoarele primare pot oferi partea cea mai importantă a tratării efluenților reziduali sau pot fi folosite ca o fază primară în prelucrarea avansată a efluenților reziduali. Dacă aceste decantoare sunt folosite ca singură fază de tratare, acestea asigură:

eliminarea solidelor decantabile capabile să formeze depozite de nămol în efluent,

eliminarea grăsimilor și a altor materiale capabile să se ridice la suprafață,

eliminarea unei părți din încărcarea organică ce altfel ar fi deversată în efluent.

Dacă se folosesc decantoare primare înainte de treapta biologică, funcția lor este de a reduce încărcarea poluantă tratată de treapta biologică. Decantoarele primare elimină de la 50-70% din materiile în suspensie și 25-40% din CBO₅.

2. Epurare secundara

Tratarea secundară cuprinde etapa de eliminare a poluanților biodegradabili rămași în efluent după tratarea primară, prin metode biologice cunoscute sub denumirea curentă de tratare biologică.

3. Precipitare chimica

Precipitarea este un proces chimic în urma căruia rezultă un produs cu solubilitate foarte scăzută. Precipitarea este urmată de un proces de separare a particulelor formate, cum ar fi: sedimentarea, flotația cu aer sau filtrarea.

Produsele chimice utilizate în procesul de precipitare sunt:

var (lapte de var) (pentru metale grele)

dolomit (pentru metale grele)

hidroxid de sodiu (pentru metale grele)

sodă calcinată (carbonat de sodiu) (pentru metale grele)

săruri de calciu (altele decât varul) (pentru sulfați și fluoruri)

sulfură de sodiu (pentru mercur)

sulfuri poliorganice (pentru mercur).

Aceste produse chimice sunt adeseori utilizate alături de flocluanți pentru a favoriza separarea precipitatelor. Principalii flocluanți sunt:

săruri feroase și ferice, sulfat de aluminiu, polimeri.

4. Oxidare chimica

Oxidarea chimică este procesul de transformare a poluanților cu ajutorul agenților de oxidare chimică, alții decât oxigenul/aerul sau bacteriile, în compusi mult mai puțin periculoși și/sau compusi organici ușor biodegradabili.

Agenții de oxidare chimica sunt:

clorul

hipocloritul de calciu sau de sodiu

bioxidul de clor

ozonul (cu sau fără iradiere cu UV)

apă oxigenată / iradiere UV

apă oxigenată / săruri feroase (reactiv Fenton).

5. Reducere chimica

Reducerea chimică este transformarea poluanților cu ajutorul agenților chimici de reducere, în compusi similari, dar mai puțin toxici sau mai puțin periculoși.

Agentii chimici utilizati in procesul de reducere sunt:

bioxid de sulf

sulfit / metabisulfit acid de sodiu

sulfat feros

sulfură de sodiu și sulfură acida de sodiu

ureea sau acidul amidosulfonic (la un pH scăzut).

6. Schimb ionic

Schimbul ionic reprezinta îndepărtarea constituenților ionici periculoși sau nedoriti din apa reziduală și înlocuirea lor cu ioni mai acceptabili, dintr-o rășină de schimb, unde ei vor fi temporar reținuți și apoi eliberați într-un lichid pentru regenerare sau pentru spălare în contracurent.

Pentru schimbul ionic sunt utilizate de obicei rășinile granulate macroporoase, cu grupări funcționale anionice sau cationice, de tipul:

-schimbător cationic puternic acid, neutralizează bazele puternice și transformă sărurile neutre în acizii lor corespunzători

-schimbător cationic slab acid, capabil să neutralizeze bazele puternice și folosit pentru dezalcanizare

-schimbător anionic bază puternică, neutralizează acizii puternici și transformă sărurile neutre în bazele lor corespunzătoare

schimbător anionic bază slabă, neutralizează acizii puternici și este utilizat pentru demineralizare parțială.

7. Ciclul de operare în procesele de schimb ionic

Operațiunea efectivă de schimb ionic

Etapa spălării în contracurent, incluzând îndepărtarea ionilor acumulați și refacerea stratului de rășină al schimbului de ioni

Etapa de regenerare, folosind un volum mic de soluție, cu concentrație mare pentru regenerare, reîncărcând rășina schimbului de ioni, cu ionul respectiv și eliberând speciile ionice nedorite, în soluția de regenerare dislocuirea sau limpezirea lentă, cu un flux lent de apă, deslocuiește soluția de regenerare prin strat limpezirea rapidă, îndepărtează urmele care au rămas de soluție de regenerare, inclusiv duritatea reziduală, din stratul de rășină.

8. Epurare biologică

Epurarea biologică reprezintă procesul de degradare a substanțelor organice dizolvate, cu ajutorul microorganismelor (bacterii) folosite drept agenți de oxidare. Azotul și fosforul organic se transformă în amoniac, respectiv în fosfat. Biodegradabilitatea fluxului de apă reziduală poate fi, în mod empiric, estimată cu ajutorul raportului CBO5/CCOCr (înaintea începerii tratării):

CBO5/CCOCr <0,2	apă reziduală relativ nedegradabilă
CBO5/CCOCr 0,2-0,4	moderat la complet degradabilă
CBO5/CCOCr >0,4	complet degradabilă.

9. Epurare biologică aeroba

Procesul de epurare aerobă reprezintă oxidarea biologică a substanțelor organice dizolvate cu oxigen, utilizând metabolismul microorganismelor. În prezența oxigenului dizolvat, injectat ca aer sau oxigen pur, compușii organici sunt transformați (mineralizați) în dioxid de carbon, apă sau alți metaboliți și biomasă (namol active).

10. Epurare biologică anaeroba

Prin procesul de epurare biologică anaerobă a apelor reziduale, conținutul organic din apa reziduală se transforma, cu ajutorul microorganismelor și fără introducere de aer, într-o varietate de compuși ca: metan, dioxid de carbon, sulfură etc. Biogazul conține aroximativ 70 % metan, 30 % dioxid de carbon și alte gaze ca: hidrogen și hidrogen sulfurat. Procesul are loc într-un reactor (bazin) cu amestecare, etanș, unde microorganismele sunt reținute în bazin ca biomasă (nămol).