Cuprins

MATEMATICĂ 2

FIZICĂ ŞI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ 8

UNITĂŢI DE MĂSURĂ ÎN S.I. 14

CHIMIE ANORGANICĂ 15

CHIMIE FIZICA 222

CHIMIE ORGANICA 221

CHIMIE ANALITICA INSTRUMENTALA 38

BAZELE TEHNOLOGIEI CHIMICE 48

TRANSFER DE MASĂ 485

AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + OPTIMIZĂRI 551

PROCESE ELECTROCHIMICE 65

PROTECŢIA MEDIULUI 722

REACTOARE 74

TEHNOLOGIA SUBSTANŢELOR ANORGANICE 800

TEHNOLOGII DE EPURARE A APELOR UZATE 833

MATEMATICĂ

Subiectul 1. Fie funcţia $f : I \subset R \to R$ şi $x_0 \in I$ fixat. Să se aproximeze funcţia *f* prin polinomul Taylor de gradul *n* în x_0. Particularizaţi pentru $f(x) = \sin x$, *n=4* şi $x_0 = 0$.

***Răspuns*:**

Fie $f \in C^{n+1}(I)$. Atunci 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

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

$$R_n(x) = \frac{(x - x_0)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(c),$$

unde *c* este situat între x_0 şi x.

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

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

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

Pentru $f(x) = \sin x$ obţinem $f'(x) = \cos x$, $f''(x) = -\sin x$, $f'''(x) = -\cos x$, $f^{(4)}(x) = \sin x$.
Prin urmare, $f'(0) = 1$, $f''(x) = 0$, $f'''(x) = -1$, $f^{(4)}(0) = 0$ şi

$$\sin x \cong x - \frac{x^3}{6}.$$

Subiectul 2. Definiţi derivatele parţiale pentru funcţii de 2 variabile. Scrieţi formula de aproximare a unei funcţii cu ajutorul diferenţialei de ordinul întâi. Calculaţi derivatele parţiale de ordinul întâi pentru $f(x, y) = e^{x - y^2}$.

***Răspuns*:**

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

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

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

dacă limitele sunt finite.

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

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

unde

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

este diferenţiala de ordinul întâi a funcţiei f în punctul (x_0, y_0).

Pentru $f(x,y) = e^{x-y^2}$ obţinem $\frac{\partial f}{\partial x} = e^{x-y^2}$, respectiv, $\frac{\partial f}{\partial y} = -2ye^{x-y^2}$.

Subiectul 3. Formula de integrare prin părţi. Calculaţi integrala $I = \int_0^1 xe^x dx.$

Răspuns:

Dacă funcţiile $f, g : \mathrm{I} \to \mathbf{R}$ sunt derivabile cu derivatele f', g': I $\to$ **R** continue, iar a, $b \in$ I, atunci $\int_a^b f(x)g'(x)dx = f(x)g(x)\Big|_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)dx.$

În particular, $I = \int_0^1 xe^x dx = \int_0^1 x(e^x)' dx = xe^x\Big|_0^1 - \int_0^1 e^x dx = e - e^x\Big|_0^1 = e-(e-1) = 1.$

Subiectul 4. Menţionaţi modul de determinare al extremelor unei funcţii de 2 variabile, derivabilă parţial.

***Răspuns*:**

La primul pas găsim punctele critice ale funcţiei $f = f(x,y)$. Acestea se obţin rezolvând sistemul

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \end{cases}.$$

Extremele funcţiei $f = f(x,y)$ se găsesc printre punctele critice găsite la pasul unu. Fie $A = (x_0, y_0)$ un punct critic.

La pasul doi determinăm diferenţiala de ordinul doi a funcţiei $f = f(x,y)$ în fiecare punct critic. Pentru aceasta, întâi calculăm diferenţiala de ordinul doi într-un punct arbitrar din formula

$$d^2 f(h) = f''_{x^2} \cdot h_1^2 + f''_{y^2} \cdot h_2^2 + 2 f''_{xy} \cdot h_1 h_2,$$

unde $h = (h_1, h_2) \neq (0,0)$ este un vector de numere reale.

Diferenţiala de ordinul doi în punctul A este

$$d_A^2 f(h) = f''_{x^2}(A) \cdot h_1^2 + f''_{y^2}(A) \cdot h_2^2 + 2 f''_{xy}(A) \cdot h_1 h_2.$$

Dacă $d_A^2 f(h) > 0$ pentru orice vector $h = (h_1, h_2) \neq (0,0)$ atunci A este punct de minim.

Dacă $d_A^2 f(h) < 0$ atunci A este punct de maxim.

Dacă $d_A^2 f(h)$ este nedefinită, adică există doi vectori diferiţi $h = (h_1, h_2) \neq (0,0)$ şi $h' = (h_1', h_2') \neq (0,0)$ astfel încât $d_A^2 f(h) > 0$ şi $d_A^2 f(h') < 0$, atunci A nu este punct de extrem şi este numit punct şa.

Observaţie. Mai putem folosi şi următoarele relaţii pentru a studia dacă un punct critic este şi punct de extrem.

Un punct critic $A = (x_0, y_0)$ este punct de minim dacă

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(A)\cdot\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(A)-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}(A)\right)^2>0 \text{ şi } \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(A)>0.$$

Un punct critic $A=(x_0,y_0)$ este punct de maxim dacă

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(A)\cdot\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(A)-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}(A)\right)^2>0 \text{ şi } \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(A)<0.$$

Subiectul 5. Formula de calcul a integralei duble $I=\iint\limits_D f(x,y)dxdy$ pentru un domeniu mărginit D simplu în raport cu axa Oy. **În particular, calculaţi** $J=\iint\limits_D (x^2+y)dxdy$ **unde D este interiorul triunghiului OAB, ştiind că A(1,0) şi B(0,1).**

***Răspuns*:**

Fie $D\subset R^2$ un domeniu mărginit simplu în raport cu axa Oy dat de $D:\begin{cases} a\le x\le b \\ g(x)\le y\le h(x)\end{cases}$ unde a,b sunt două numere reale fixate iar h şi g două funcţii netede pe porţiuni. Dacă $f:D\to R$ este o funcţie integrabilă pe D atunci

$$I=\iint\limits_D f(x,y)dxdy=\int_a^b\left(\int_{g(x)}^{h(x)} f(x,y)dy\right)dx.$$

Pentru a calcula integrala J avem nevoie de ecuaţia dreptei AB. Aceasta este x+y=1. În acest caz, domeniul D se scrie $D:\begin{cases} 0\le x\le 1 \\ 0\le y\le 1-x\end{cases}$ iar integrala devine

$$J=\int_0^1\left(\int_0^{1-x}(x^2+y)dy\right)dx=\int_0^1\left(x^2y+\frac{y^2}{2}\right)\Bigg|_0^{1-x}dx=\int_0^1\left(x^2(1-x)+\frac{(1-x)^2}{2}\right)dx$$

$$=\int_0^1\left(x^2(1-x)+\frac{(1-x)^2}{2}\right)dx=\frac{1}{2}\int_0^1(3x^2-2x^3-2x+1)dx$$

$$=\frac{1}{2}\left(x^3-\frac{x^4}{2}-x^2+x\right)\Bigg|_0^1=\frac{1}{4}.$$

Subiectul 6. Ecuaţia dreptei care trece prin punctele $A(x_1,y_1,z_1)$ **şi** $B(x_2,y_2,z_2)$**. Distanţa dintre cele două puncte.**

***Răspuns*:**

Ecuaţia dreptei AB este

$$\frac{x-x_1}{x_2-x_1}=\frac{y-y_1}{y_2-y_1}=\frac{z-z_1}{z_2-z_1} \text{ sau } \frac{x-x_2}{x_2-x_1}=\frac{y-y_2}{y_2-y_1}=\frac{z-z_2}{z_2-z_1}.$$

Lungimea segmentului AB este

$$AB = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}\ .$$

Subiectul 7. Traiectoria unei particule este curba plană C de ecuaţie $y = f(x)$, unde $x \in [a,b], a < b$. Scrieţi ecuaţia tangentei şi ecuaţia normalei la curba C într-un punct de pe curbă $A(c, f(c))$.

Răspuns:

Panta tangentei la curba C în punctul A este $m = f'(c)$. Tangenta are ecuaţia

$$y - f(c) = m(x - c).$$

Normala este dreapta perpendiculară pe tangentă în punctul A. Prin urmare, panta normalei la curba C în punctul A este $-\frac{1}{m}$. Normala are ecuaţia

$$y - f(c) = -\frac{1}{m}(x - c).$$

Subiectul 8. Definiţi următoarele noţiuni: media aritmetică, media geometrică şi media aritmetică ponderată. Calculaţi M_g pentru $x_1 = 10^{-7}, x_2 = 10^3, x_3 = 10$ (n=3).

***Răspuns*:**

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

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

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

<u>Media geometrică</u> $M_g = \sqrt[n]{x_1 x_2 \ldots x_n}$ dacă $x_i > 0$, $i = \overline{1,n}$. Pentru cele 3 valori date în enunţ obţinem

$$M_g = \sqrt[3]{10^{-7} \cdot 10^3 \cdot 10} = \sqrt[3]{10^{-3}} = 10^{-1} = \frac{1}{10} = 0.1$$

<u>Media ponderată</u> este $M_p = \frac{p_1 x_1 + p_2 x_2 + \Lambda + p_n x_n}{p_1 + p_2 + \Lambda\ p_n}$, (elementele care au ponderi mai mari contribuie mai mult la medie). Formula poate fi simplificată când ponderile sunt normalizate, adică: $\sum_{i=1}^{n} p_i = 1$. În acest caz $M_p = \sum_{i=1}^{n} p_i x_i$.

Subiectul 9. Definiţi noţiunea de procent. Calculaţi 2,5% din 1,6.

***Răspuns*:**

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

Fie a o mărime cu care se compară numită valoare de bază şi fie b o mărime care se compară numită valoare procentuală. Mărimea p obţinută din proporţia

$$\frac{b}{a}=\frac{p}{100}$$

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

2,5% din 1,6 înseamnă $b=\frac{2,5}{100}\cdot 1,6=\frac{25}{1000}\cdot\frac{16}{10}=\frac{1}{40}\cdot\frac{16}{10}=\frac{4}{100}=0,04.$

Subiectul 10.

Scrieţi formulele fundamentale ale logaritmului natural. Calculaţi expresia

$$E=\ln\left(e^{-3}\sqrt{\frac{e^{10}}{e-1}\left(e^2-e\right)}\right).$$

***Răspuns*:** Logaritmul natural $\ln A$ există doar pentru $A>0.$ Formulele fundamentale sunt:

a) $\ln e=1$ şi $\ln 1=0,$

b) $\ln AB=\ln A+\ln B,\ \ln\frac{A}{B}=\ln A-\ln B$,

c) $\ln A^r=r\ln A,\forall r\in R$,

d) $\log_a b=\frac{\ln b}{\ln a}, a>0, b>0$.

Expresia dată devine

$$E=\ln e^{-3}+\ln\sqrt{\frac{e^{10}}{e-1}\left(e^2-e\right)}=-3\ln e+\frac{1}{2}\ln\frac{e^{10}}{e-1}e(e-1)$$

$$E=-3+\frac{1}{2}\ln e^{11}=-3+\frac{11}{2}\ln e=-3+\frac{11}{2}=\frac{5}{2}.$$

Aplicaţii

1. Viteza de desfăşurare a unei reacţii chimice este caracterizată de ecuaţia diferenţială $\frac{dx}{dt}=k(a-x)$ unde *k* şi *a* sunt constante. Determinaţi soluţia generală şi rezolvaţi problema Cauchy ataşată ştiind că la momentul iniţial *t* = 0 cantitatea transferată era 0.

Soluţie:

Facem substituţia $y = a - x$. Deci $\frac{dy}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ iar ecuaţia dată devine $\frac{dy}{dt} = -ky$ care se mai scrie

$$\frac{dy}{y} = -kdt \Rightarrow \int \frac{dy}{y} = -k\int dt,$$

de unde obţinem $\ln y = -kt + c_1$ adică $y = e^{-kt+c_1} = e^{c_1}e^{-kt}$. Notând $c = e^{c_1}$ obţinem $y = ce^{-kt}$. Revenind la substituţie, obţinem **soluţia generală** a ecuaţiei date

$$x = x(t) = a - ce^{-kt}$$

unde a, c sunt două constante reale.

Din $x(0) = 0$ obţinem $x(0) = a - c = 0$ adică $a = c$. În final, **soluţia problemei Cauchy** este:

$$x = x(t) = a\left(1 - e^{-kt}\right).$$

2. Fie funcţia $f : R^3 \to R,\ f(x, y, z) = \frac{x^3}{3} - x - 2yz + y^2 + \frac{z^3}{3} - 2z^2 + 9z + 1.$

Determinaţi: a) punctele critice ale funcţiei f;
b) punctele de extrem ale funcţiei f.

Soluţie:

a) Punctele critice se obţin din sistemul $\begin{cases} f'_x = 0 \\ f'_y = 0 \\ f'_z = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x^2 - 1 = 0 \\ -2z + 2y = 0 \\ -2y + z^2 - 4z + 9 = 0 \end{cases}$. Rezolvând acest sistem, obţinem punctele critice $A(1,3,3)$ şi $B(-1,3,3)$.

b) Calculăm diferenţiala de ordinul doi dată de formula

$$d^2 f(h) = f''_{x^2} \cdot h_1^2 + f''_{y^2} \cdot h_2^2 + f''_{z^2} \cdot h_3^2 + 2 f''_{xy} \cdot h_1 h_2 + 2 f''_{xz} \cdot h_1 h_3 + 2 f''_{yz} \cdot h_2 h_3.$$

Obţinem

$$d^2 f(h) = 2x \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + (2z - 4) \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2 h_3.$$

Deci, $d_A{}^2 f(h) = 2 \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + 2 \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2 h_3 = 2 \cdot h_1^2 + 2(h_2 - h_3)^2 > 0$ pentru orice $h = (h_1, h_2, h_3) \neq (0,0,0)$. Deci A este punct de minim local.

Analog, $d_B{}^2 f(h) = -2 \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + 2 \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2 h_3$ care este nedefinită deoarece $d_B{}^2 f(h_1, 0, 0) = -2 \cdot h_1^2 \leq 0$ şi $d_B{}^2 f(0, h_2, 0) = 2h_2^2 \geq 0$. Prin urmare, B este un punct şa.

FIZICĂ ŞI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ

Subiectul nr. 1

Principiul al doilea al dinamicii.

Răspuns:

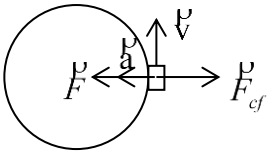
Accelerația imprimată unui corp de masă dată este direct proporțională cu forța care acționează asupra corpului și invers proporțională cu masa corpului.

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

unde mărimile au următoarea semnificație: m este masa corpului [kg], $\vec{a}$ este accelerația [m/s^2], $\vec{F}$ este rezultanta tuturor forțelor ce acționează asupra corpului [N].

În cazul mișcării circulare uniforme, modulul vitezei tangențiale (v) 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 centripete [N], a – modulul accelerației [m/s^2], v – modulul vitezei tangențiale la traiectoria circulară [m/s], R – raza cercului pe care se deplasează corpul [m].

Vectorul forță și vectorul accelerație au direcția razei cercului și sensul spre centrul cercului de rotație.

Forța centrifugă (F_{cf}) este egală în modul cu F, are direcția razei cercului și sensul spre exteriorul cercului de rotație.

Subiectul nr. 2

Legea lui Arhimede

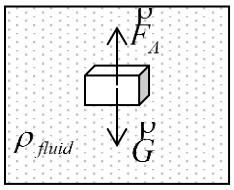
Răspuns:

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: F_A – forța arhimedică [N], ρ_{fluid} - densitatea fluidului [kg/m^3], V - volumul de fluid dezlocuit de corp [m^3], g - accelerația gravitațională ($g \cong 9.81$ m/s^2)

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



Dacă forța arhimedică este mai mare decât greutatea corpului, atunci corpul se deplasează în sus sub acțiunea forței ascensionale $F_{asc} = F_A - G$, până când $F_A = G$ (*condiția de plutire a corpului*).

Dacă forţa arhimedică este mai mică decât greutatea corpului, atunci corpul se deplasează în jos sub acţiunea greutăţii aparente $G_a = G - F_A$.

Subiectul nr. 3

Ecuaţia de stare a gazelor perfecte

Răspuns:

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

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

numită *ecuaţia de stare a gazelor perfecte*.

Mărimile din ecuaţia de stare a gazelor perfecte au semnificaţia: m – masa gazului; M – masa molară a gazului; p – presiunea gazului, V – volumul gazului, T – temperatura absolută a gazului, ν - numărul de moli de gaz.
Constanta R este independentă de natura gazului şi se numeşte *constanta gazelor perfecte* (sau mai simplu, *constanta gazelor*).

Din ecuaţia de stare rezultă că: $\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} R = const$, pentru m = const.

Dacă gazul trece din starea de echilibru termodinamic 1 în starea de echilibru termodinamic 2 :

- printr-o transformare izobară (în care p=const., m = const.), atunci $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
- printr-o transformare izocoră (în care V=const., m = const.), atunci $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$
- printr-o transformare izotermă (în care T=const., m = const.), atunci $p_1V_1 = p_2V_2$

Subiectul nr. 4

Enunţaţi principiul întâi al termodinamicii

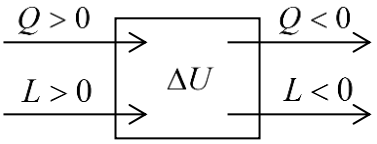
Răspuns:

Variaţia energiei interne a unui sistem termodinamic este egală cu energia schimbată de acesta cu exteriorul sub formă de lucru mecanic şi căldură.

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

unde mărimile au următoarea semnificaţie: U – energia internă a sistemului termodinamic, L – lucrul mecanic schimbat de sistemul termodinamic cu exteriorul, Q – căldura schimbată cu exteriorul de sistemul termodinamic.
Energia internă, lucrul mecanic şi căldura se măsoară în J (Joule) .

Mărimile Q şi L sunt însoţite de semn.



Căldura Q are semnul plus dacă sistemul o primeşte 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 primeşte lucru mecanic) şi cu semnul minus dacă sistemul efectuează lucru mecanic asupra exteriorului.

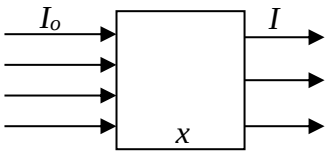
Subiectul nr. 5

Legea absorbţiei undelor

Răspuns:

Într-un mediu disipativ omogen intensitatea undelor plane scade exponenţial cu distanţa parcursă.

$$I = I_0 e^{-k\,x}$$



unde I_0 este intensitatea undei care pătrunde în mediu [W/m^2], I este intensitatea undei după ce a parcurs distanţa x [m] în mediu, iar k este coeficientul de absorbţie [m^{-1}].

Coeficientul de absorbţie este caracteristic mediului şi depinde de natura şi lungimea de undă a undei.

Intensitatea I a undei este numeric egală cu energia transportată de undă în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă normală la direcţia de propagare a undei.

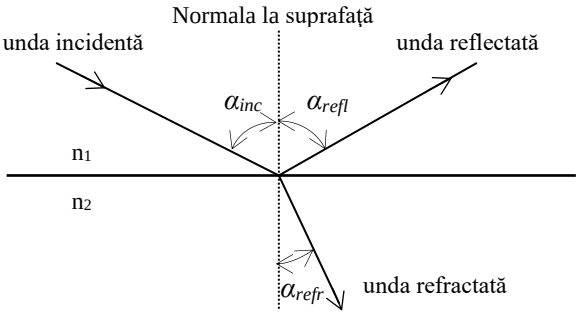
Subiectul nr. 6

Reflexia şi refracţia undelor

Răspuns:

Reflexia undelor este fenomenul de întoarcere a undei în mediul din care a venit atunci când unda întâlneşte suprafaţa de separare a două medii cu indice de refracţie diferit.

Refracţia undelor este fenomenul de schimbare a direcţiei de propagare a undei la întâlnirea suprafeţei de separare a două medii cu indice de refracţie diferit.



Legea I a reflexiei şi refracţiei: *Vectorii de undă ai undei incidente, undei reflectate, undei refractate şi normala în punctul de incidenţă se găsesc în acelaşi plan (planul de incidenţă).*

Legea a II-a a reflexiei: *unghiul de incidenţă este egal cu unghiul de reflexie* ($\alpha_{inc} = \alpha_{refl}$).

Legea a II-a a refracţiei: *produsul dintre indicele de refracţie al mediului 1 şi sinusul unghiului de incidenţă este egal cu produsul dintre indicele de refracţie al mediului 2 şi sinusul unghiului de refracţie:*

$$n_1 \sin\alpha_{inc} = n_2 \sin\alpha_{refr}$$

unde: n_1 – indicele de refracţie al mediului 1, n_2 – indicele de refracţie al mediului 2, α_{inc} este unghiul de incidenţă, α_{refr} este unghiul de refracţie.

Dacă $n_1 > n_2$, există o valoare a unghiului de incidenţă numită *unghi limită* ($\alpha_{\lim}$) pentru care $\alpha_{refr} = 90^o$. Pentru unghiuri de incidenţă mai mari decât $\alpha_{\lim}$, refracţia nu se mai produce şi apare fenomenul de *reflexie totală*.

$$n_1 \sin\alpha_{\lim} = n_2 \sin 90 \;\; \Rightarrow \;\; \alpha_{\lim} = \arcsin\frac{n_2}{n_1}$$

<u>Subiectul nr. 7</u>

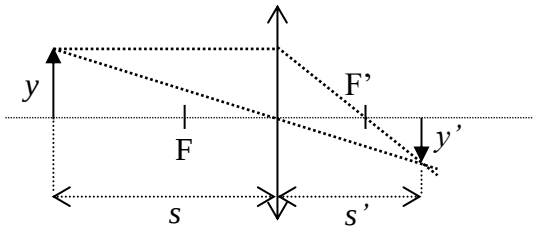
Lentila optică

Răspuns:

Dioptrul este suprafaţa care separă două medii optice transparente cu indici de refracţie diferiţi.

*Lentila optic*ă este un mediu transparent mărginit de doi dioptri.

Lentilele pot fi convergente sau divergente şi pot da imagine reală sau virtuală, dreaptă sau răsturnată, mai mare, egală sau mai mică decât obiectul.



Formula fundamentală a lentilelor subţiri: $\frac{1}{s'} - \frac{1}{s} = \frac{1}{f'}$

Mărirea liniară transversală a lentilei subţiri: $\beta = \frac{y'}{y} = \frac{s'}{s}$

în care: *s* este distanţa de la lentilă la obiect, *s'* este distanţa de la lentilă la imaginea obiectului dată de lentilă, f' este distanţa focală imagine (distanţa de la lentilă la focarul imagine F'), *y* este mărimea obiectului, *y'* este mărimea imaginii şi F este focarul obiect al lentilei.

Convergenţa lentilei (Puterea optică): $C = \frac{1}{f'}$, $[C]_{SI} = \mathrm{m}^{-1} = \delta$

Unitatea de măsură pentru convergenţa lentilei este *dioptria* (δ) .

<u>Subiectul nr. 8</u>

Enunţ: Descrieţi fenomenul de inducţie electromagnetică care stă la baza funcţionării transformatorului electric

Rezolvare:

Fenomenul de inducţie electromagnetică constă în apariţia unei tensiuni electromotoare într-un circuit (contur închis Γ) străbătut de un flux magnetic variabil în timp.

Legea inducţiei electromagnetice se enunţă astfel: Tensiunea electromotoare indusă u_e într-un contur închis Γ este egală cu minus derivata în raport cu timpul a fluxului magnetic Φ prin orice suprafaţă deschisă mărginită de acel contur S_Γ. Deci se scrie:

$$u_{e\Gamma} = -\frac{d\Phi_{S\Gamma}}{dt}$$

Sensul tensiunii electromotoare induse este dat de *regula lui Lentz*: tensiunea electromotoare indusă într-un circuit prin variaţia în timp a unui flux magnetic, are un sens astfel încât curentul pe care l-ar stabili, dacă circuitul s-ar considera închis, ar produce un câmp magnetic (câmp indus) care s-ar opune variaţiei câmpului magnetic inductor (efectul se opune cauzei).

Aplicând înfăşurării primare a transformatorului în gol (fără sarcină, $i_2 = 0$) o tensiune alternativă u_1, în circuit se stabileşte un curent i_1, iar în miezul feromagnetic un flux magnetic variabil (inductor) care străbate ambele înfăşurări. Fluxul magnetic fiind variabil în timp, în înfăşurarea primară (N_1 spire) se autoinduce tensiunea electromotoare u_{e1} (aproximativ egală şi de semn contrar cu u_1 – rezistenţa înfăşurării primare fiind de valoare mică) şi în înfăşurarea secundară (N_2 spire) a transformatorului se induce tensiunea electromotoare u_{e2} .

Raportul celor două tensiuni electromotoare:

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

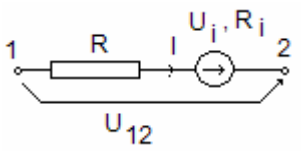
se numeşte *raportul de transformare* al transformatorului.

<u>Subiectul nr. 9</u>

Enunţ: Enunţaţi legea conducţiei pentru conductoare filiforme cu sursă de tensiune imprimată (legea generală a lui Ohm)

Rezolvare:

Suma între tensiunea la capetele unei porţiuni neramificate de circuit liniar filiform şi tensiunea imprimată a sursei ce se găseşte în acea porţiune, este egală, în fiecare moment, cu produsul între intensitatea curentului (I) şi rezistenţa electrică (R) a porţiunii, produs numit şi cădere de tensiune.



Legea conducţiei pentru conductoare filiforme care nu conţin surse de câmp imprimat (în figură $U_i = 0$, $R_i = 0$) se exprimă prin relaţia:

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

Dacă conductorul filiform conţine sursă de câmp imprimat cu parametrii U_i – tensiunea imprimată şi R_i – rezistenţa internă, legea conducţiei se exprimă prin relaţia:

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

<u>Subiectul nr. 10</u>

Enunţ: Enunţaţi teoremele lui Kirchhoff

Rezolvare:

Prima teoremă a lui Kirchhoff se referă la curenţii electrici din nodurile unui circuit electric: *Suma algebrică a curenţilor electrici din orice nod de circuit electric este egală cu zero. (Suma curenţilor care intră în nod este egală cu suma curenţilor care ies din nod).*

Prima teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relaţia:

$$\sum_i I_i = 0$$

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

A doua teoremă a lui Kirchhoff se referă la tensiunile în lungul unui ochi de circuit electric: *De-a lungul oricărui ochi de circuit electric, suma algebrică a căderilor de tensiune pe rezistentele laturilor este egală cu suma algebrică a tensiunilor electromotoare.*

A doua teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relaţia:

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

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.

UNITĂŢI DE MĂSURĂ ÎN S.I.

Nr. crt.	Denumirea mărimii	Unitatea de măsură	Submultipli ai unităţii de măsură	Multipli ai unităţii de măsură	Unităţi 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 1 t = 10 q = 10^3 kg	
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} Mm $=10^{-9}$ Gm$=10^{-12}$ 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 absolută	[K] – Kelvin			t [°C] = T[K] - 273.15
5	Intensitatea curentului electric	[A] - Ampere	1A$=10^3$mA$=10^6$μA$=10^9$nA$=10^{12}$pA	1A = 10^{-3} kA = 10^{-6} MA	
6	Intensitatea luminoasă	[cd] – candela			
7	Cantitatea de substanţă	[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$=10^{-12}$ TW	[CP] – cal putere 1CP = 735,49875 W
9	Presiunea	[N/m^2] sau [Pa] – Pascal	1Pa = 10^3 mPa = 10^6 μPa	1Pa $=10^{-3}$kPa $=10^{-6}$Mpa = 10^{-9}Gpa	1bar = 10^5 Pa 1 atm = 101325 Pa 1mm Hg ≈ 133.3 Pa
10	Rezistenţa electrică	[Ω] – Ohm	1Ω$=10^3$mΩ= 10^6μΩ$=10^9$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 = 10^3mC = $=10^6$ 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	[kWh] (kilowattoră) 1 kWh = 3600 kJ
14	Forţa	[N] – Newton	1N$=10^3$mN$=10^6$ μN	1 N $=10^{-3}$kN $=10^{-6}$MN = 10^{-9}GN	
15	Conductivitatea	[S/m] – Siemens pe metru	1 S /m = 10^3 mS/m = 10^6 μS/m	1 S/m==10^{-3} kS/m ==10^{-6} MS/m	

CHIMIE ANORGANICĂ

SUBIECTE TEORETICE:

1. Calculul aproximativ al pH-ului soluţiilor apoase de acizi slabi monoprotici (monofuncţionali).

2. Calculul aproximativ al pH-ului soluţiilor apoase de baze slabe monofuncţionale.

3. Caracterul acid al aquacationilor metalici. Să se explice de ce aquacationul de fier(III) are caracter mai acid decât aquacationul de fier(II).

4. Amfoliţi acido-bazici derivaţi din acizi slabi poliprotici. Ce caracter are amfolitul HS^- (pentru H_2S: $pK_{a1} = 7,0$; $pK_{a2} = 12,92$)?

5. Capacitatea de coordinare (q) a liganzilor. Clasificarea liganzilor în funcţie de valoarea lui q. Exemple.

6. Definiti noţiunea de pH

7. Tipuri de cupluri conjugate redox în soluţii apoase. Exemple.

8. Calculul pH-ului soluţiilor de acizi tari.

9. Influenţa concentraţiei formei oxidate şi a formei reduse, respectiv a raportului [Ox]/[Red] = R asupra potenţialului redox, E.

10. Calculul pH-ului soluţiilor de baze tari.

APLICAȚII NUMERICE (probleme):

1. Se consideră cuplurile conjugate AS/BS:

(1) HF/F^- ($pK_a = 3,18$)

(2) NH_4^+/NH_3 ($pK_a = 9,25$)

Se cer următoarele:

a) reacţia cu apa pentru cele patru specii;
b) tăria relativă a speciilor din fiecare cuplu;
c) tăria relativă a speciilor din cele două cupluri, comparativ.

2. Să se determine pH-ul unor soluţii de acid acetic respectiv amoniac cu concentraţia analitică $C = 0,1$ mol L^{-1}. Se cunosc: $pK_a(H_3CCOOH/H_3CCOO^-) = 4,75$ şi $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,25$.

3. Să se descrie comportarea la hidroliză a NaH_2PO_4. Să se arate că $H_2PO_4^-$ este ama.

4. La soluţiile saturate de AgCl, respectiv tiocianat de argint, AgSCN (în contact cu precipitatul) se adaugă o soluţie de acid azotic astfel încât pH-ul final devine egal cu: a) 4; b) 2. Care din cei doi EPS se dizolvă prin protonarea anionului? ($pK_a(HSCN/SCN^-) = 4,0$).

5. pH-ul unei soluții de NaOH este 13. Calculați concentrația molară a soluției de NaOH.

REZOLVĂRI SUBIECTE TEORETICE

1. Acizi slabi (AS) - se deprotonează parţial, trecând în baze conjugate, de asemenea slabe (BS).

$$\underset{\substack{(HF,\ HNO_2,\ HCN,\\ HClO,\ HClO_2,\ CH_3COOH)}}{AS + H_2O} \underset{II}{\overset{I}{\rightleftharpoons}} \underset{\substack{(F^-,\ NO_2^-,\ CN^-,\\ ClO^-,\ ClO_2^-,\ CH_3COO^-)}}{BS + H_3O^+}$$

Pentru o soluţie de acid slab (AS) cu concentraţia analitică C :

$$AS + H_2O \rightleftharpoons BS + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[BS][H_3O^+]}{[AS]}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{AS}) \qquad (1)$$

K_a este constanta de aciditate. Deoarece K_a are, de regulă, valori de forma : $K_a = 10^{-z}$ mol L^{-1}, se operează adesea cu exponentul de aciditate, pK_a care reprezintă logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate:

$$pK_a = -\lg K_a \qquad (2)$$

2. Baze slabe (BS) - specii care se protonează parţial, trecând în acizi conjugaţi, de asemenea slabi (AS).

Pentru o soluţie de bază slabă (BS) cu concentraţia analitică C:

$$\underset{(NH_3,\ F^-,\ NO_2^-,\ CN^-)}{BS + H_2O} \rightleftharpoons \underset{(NH_4^+,\ HF,\ HNO_2,\ HCN)}{AS + HO^-} \qquad K_b = \frac{[AS][HO^-]}{[BS]}$$

K_b este constanta de bazicitate. Exponentul de bazicitate, pK_b are expresia:

$$pK_b = -\lg K_b \qquad (1)$$

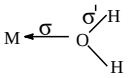
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_{BS}) \qquad (2)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_{BS}) = 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_a - \lg C_{BS}) = \\ = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C_{BS}) \qquad (3)$$

3. Aquacationii metalici, $[M(OH_2)_x]^{n+}$, sunt generaţi în soluţie apoasă la dizolvarea sărurilor anhidre sau sunt conţinuţi în sărurile hidratate. Aquacationii sunt rezultatul interacţiunii donor-acceptor: moleculele H_2O (donor de perechi de electroni) sunt coordinate de cationul metalic, M^{n+}, acceptor, care dispune de orbitali atomici liberi; se realizează în acest mod legături σ coordinative:

$$\underset{\substack{\text{acceptor}\\ \text{(acid Lewis,}\\ \text{agent electrofil, A.E.)}}}{M^{n\oplus}} + x \underset{\substack{\text{donor}\\ \text{(baza Lewis,}\\ \text{agent nucleofil, A.N.)}}}{OH_2} \longrightarrow [M(\overset{\sigma}{\longleftarrow} OH_2)_x]^{n\oplus}$$; x ia, uzual, valorile 4 sau 6.

Prin coordinarea apei, acidul Lewis, M^{n+}, trece într-un acid Brönsted, $[M(OH_2)_x]^{n+}$. Formarea legăturilor coordinative face ca legătura O-H din molecula de apă coordinată să fie mai slabă decât legătura O-H din molecula de apă necoordinată;



în acest mod, apa coordinată („apă acidă”) va ceda H^+ apei necoordinate din sistem:

$$\underset{acid_1}{[M(OH_2)_x]^{n\oplus}} + \underset{baza_2}{OH_2} \rightleftharpoons \underset{baza_1}{[M(OH)(OH_2)_{x-1}]^{(n-1)\oplus}} + \underset{acid_2}{H_3O^{\oplus}}$$

Cu cât $\rho_{s(+)}$ a M^{n+} (= n+/r_M^{n+}) este mai mare, M^{n+} crează un câmp electrostatic mai puternic, M^{n+} este un acid Lewis, un agent electrofil mai tare şi formează o legătură $M \xleftarrow{\sigma} OH_2$ mai puternică; în consecinţă, legătura O-H va slăbi, aquacationul va ceda mai uşor H^+, deci va avea un caracter acid mai pronunţat.
Caracterul acid al $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ şi $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, comparativ. Explicaţii:
$r_{Fe^{3+}} < r_{Fe^{2+}}$, $\rho_{s(+)}(Fe^{3+}) > \rho_{s(+)}(Fe^{2+})$, Fe^{3+} crează un câmp electrostatic mai puternic decât Fe^{2+}, Fe^{3+} este un acid Lewis, un agent electrofil mai tare şi formează o legătură $Fe^{3+} \xleftarrow{\sigma} OH_2$ mai puternică decât $Fe^{2+} \xleftarrow{\sigma} OH_2$; în consecinţă, legătura O-H va fi mai slabă în aquacationul $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ decât în $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, protonul va fi cedat mai uşor, deci va avea un caracter acid mai pronunţat.

4. Amfoliţii acido-bazici rezultaţi prin deprotonarea parţială a acizilor poliprotici sunt specii care prezintă ambele funcţii, de donor respectiv acceptor de protoni. Tăria celor două funcţii (acidă, respectiv bazică) este dată de semisuma valorilor pK_a corespunzătoare cuplurilor conjugate din care face parte amfolitul, în care acesta este BS respectiv AS, în ansamblul cuplurilor ce descriu acidul poliprotic H_nA, respectiv:

a) $S^{1/2} = \dfrac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} = 7$, cele două funcţii sunt de tărie egală (i şi i +1 sunt cele două etape consecutive în care amfolitul este bază slabă respectiv acid slab);

b) $S^{1/2} = \dfrac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} < 7$, funcţia acidă este mai puternică, amfolitul are caracter predominant acid (ama);

c) $S^{1/2} = \dfrac{pK_{ai} + pK_{a(i+1)}}{2} > 7$, funcţia bazică este mai puternică, amfolitul are caracter predominant bazic (amb).

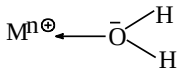
HS^-: (1) $\underset{AS}{HS^-_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons \underset{BS}{S^{2-}_{(aq)}} + H_3O^+_{(aq)}$ $pK_{a2} = 12,92$

(2) $\underset{BS}{HS^-_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons \underset{AS}{H_2S_{(aq)}} + HO^-_{(aq)}$ $pK_{b1} = 14 - pK_{a1} = 14,0 - 7,0 = 7,0$

$$S^{1/2} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{7,00 + 12,92}{2} = 9,96$$

$S^{1/2} > 7$, HS^- este amfolit cu caracter predominant bazic (amb).

5. Capacitatea de coordinare (liganţa sau dentarea) a unui ligand, *q*, reprezintă numărul de atomi donori prin care lignd ul 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 monodentaţi (q = 1), se leagă printr-un singur atom donor, formează o singură legătură coordinativă σ, de exemplu:



- liganzi polidentaţi ($q \geq 2$; $q = 2$ - liganzi bidentaţi; $q = 3$ - liganzi tridentaţi etc.), care au capacitatea de a se coordina în două sau mai multe puncte coordinative.
Prin coordinarea acestor liganzi se formează cicluri chelatice (în limba greacă kele înseamnă cleşte).
Exemple:
- dianionul oxalat

- etilendiamina (en)

Compusul rezultat se numeşte 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- şi hexaatomice, deoarece acestea prezintă cea mai mare stabilitate, unghiurile dintre legături fiind foarte apropiate de unghiurile de hibridizare ale orbitalilor.

6. O noţiune deosebit de importantă în studiul proprietăţilor acide sau bazice ale unor medii lichide este noţiunea de pH, introdusă în 1909 de Sörensen sub denumirea de exponent (al concentraţiei ionilor) de hidrogen (hidroniu) (după denumirile: pondus hidrogenii, Potenz, puissance sau power). pH-ul reprezintă cologaritmul concentraţiei ionilor de hidrogen într-o soluţie, este o mărime ce măsoară aciditatea acesteia:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \text{, respectiv: } [H_3O^+] = 10^{-pH} \qquad (1)$$

Similar, pentru concentraţia ionilor de hidroxid, s-a introdus exponentul concentraţiei molare a acestora, pOH:

$$pOH = -\lg[HO^-] \text{, respectiv: } [HO^-] = 10^{-pOH} \qquad (2)$$

7. *I) Cupluri redox care nu implică participarea ionilor $H_3O^+(H^+)$ sau HO^-*
Sunt de forma: $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ (se reprezintă simbolic: Ox/Red)
Exemple: a) M^{n+}/M; $M^{n+}/M^{n'+}$ ($n' < n$)

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

b) $1/2\ E_2 + e \rightleftharpoons E^-$
(Cl_2, Br_2, I_2)

II) Cupluri redox care implică participarea ionilor H_3O^+ (H^+) - cupluri pentru mediu acid
Aceste cupluri se formulează:
$Ox + ne + mH^+ \rightleftharpoons Red + m/2H_2O$
Exemplu: $\overset{(+6)}{Cr}_2O_7^{2-} + 2{\cdot}3e + 7{\cdot}2H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

III) Cupluri redox care implică participarea ionilor HO^- - cupluri pentru mediu bazic
În forma generală, aceste cupluri se reprezintă:

$$Ox + ne + m/2H_2O \rightleftharpoons Red + m\,HO^-$$
$$(p \cdot q)$$

Exemple:
a) Cupluri redox în care speciile Ox şi Red sunt stabile pe întreg domeniul de pH 0 ÷ 14 (sunt BFS):

$$ClO_3^- + 6e + 3H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 6\,HO^-$$

b) Cupluri redox în care forma Red este stabilă numai în mediu bazic:

$$NO_3^- + 8e + 6H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 9\,HO^-$$

8.
Acizi tari (AT) - se deprotonează practic total în soluţii apoase diluate, trecând în bazele lor conjugate foarte slabe (BFS).

$$\underset{\substack{(HCl,\ HBr,\ HI,\\ HClO_3,\ HClO_4,\ HNO_3)}}{AT} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{(Cl^-,\ Br^-,\ I^-,\\ ClO_3^-,\ ClO_4^-,\ NO_3^-)}}{BFS} + H_3O^+$$

În consecinţă, în apă, acizii tari nu mai prezintă diferenţe semnificative între ei, având, practic, acelaşi grad de ionizare.

Pentru un acid tare, cum este HCl, concentraţia ionului hidroniu în apă este practic egală cu concentraţia analitică (molară) iniţială, C, a acidului (pentru soluţii moderat diluate). Aşadar, pentru soluţii de acizi tari, pH-ul se calculează uşor, deoarece concentraţia ionului H_3O^+ rezultă direct din concentraţia analitică a acidului:
$[H_3O^+] \cong C_{AT}$ dacă $C_{AT} \geq 10^{-6}$ mol L^{-1}

şi prin urmare : $pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_{AT}$
(1)
Dacă $C_{AT} < 10^{-6}$ mol L^{-1} se va ţine cont şi de ionizarea apei.

9. Expresia relaţiei lui Nernst pentru tipurile de cupluri redox studiate (25°C):
I) Cupluri redox care nu implică participarea ionilor $H_3O^+(H^+)$ sau HO^-

$Ox + ne \rightleftharpoons Red$; $E = E° + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]}$

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

$Ox + ne + mH^+ \rightleftharpoons Red + m/2H_2O$; $E = E° + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} - \frac{0,059}{n}m \cdot pH$

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

$Ox + ne + m/2H_2O \rightleftharpoons Red + mHO^-$; $E = E° + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{0,059}{n}m \cdot pOH$

Expresia potenţialului redox E pentru cupluri de tip I, II (pentru $[H^+] = 1M$, pH = 0) şi III ($[HO^-] = 1M$, pOH = 0) este:

$$E = E° + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Red]} = E° + \frac{0,059}{n}\lg R$$

Avem următoarele situaţii:
1) R = 1; [Ox] = [Red] = 1M $\Rightarrow$ E = E° (condiţii standard);
2) R > 1; [Ox] > [Red] $\Rightarrow$ E > E°; forma Ox. se manifestă cu atât mai energic ca oxidant, cu cât concentraţia sa este mai mare;

3) R < 1; [Ox] < [Red] $\Rightarrow$ E < E°, adică forma Red. se manifestă cu atât mai energic ca reducător, cu cât concentraţia sa este mai mare.

10. Baze tari (BT) - se protonează practic total în soluţii apoase diluate, trecând în acizi conjugaţi foarte slabi (AFS), ionul HO^- fiind singura specie cu caracter bazic prezentă în aceste soluţii.

O categorie importantă de baze tari o constituie hidroxizii ionici ai metalelor din grupa Ia (hidroxizi alcalini, MOH - cu excepţia LiOH - , BS).

În soluţiile apoase, aceştia sunt disociaţi în ioni, cu generarea aquacationilor, acizi foarte slabi:

$$\underset{BT}{MOH_{(s)}} + xH_2O_{(l)} \longrightarrow \underset{AFS}{[M(OH_2)_x]^+_{(aq)}} + HO^-_{(aq)}$$

Pentru o bază tare, cum este NaOH, concentraţia ionului hidroxid în apă este practic egală cu concentraţia analitică iniţială, C, a bazei. Aşadar, pentru soluţii de baze tari, pOH-ul (implicit pH-ul, pH = 14 - pOH) se calculează uşor, concentraţia ionului HO^- rezultând direct din concentraţia analitică a bazei:

$[HO^-] \cong C_{BT}$ dacă $C_{BT} \geq 10^{-6}$ mol L^{-1}

şi prin urmare : $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{BT}$ (1)

$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{BT}$ (2)

Ca şi în cazul acizilor tari, dacă $C_{BT} < 10^{-6}$ mol L^{-1}, se va ţine cont şi de ionizarea apei.

REZOLVĂRI APLICAŢII NUMERICE

1. Pentru cuplul (1):

a) $HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons F^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $pK_a = 3{,}18$; $K_a = 10^{-3,18}$ mol L^{-1}

$F^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HF_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ $pK_b = 14 - pH_a = 10{,}82$; $K_b = 10^{-10,82}$ mol L^{-1}

b) $pK_a < pK_b$, $K_a > K_b$ => HF (ca acid) este mai tare decât F^- (ca bază);

c) $\underset{(1)}{pK_a(HF/F^-)} < \underset{(2)}{pK_a(NH_4^+/NH_3)}$, $K_{a(1)} > K_{a(2)}$ => HF este un acid mai tare decât NH_4^+;

$\underset{(2')}{pK_b(NH_3/NH_4^+)} < \underset{(1')}{pK_b(F^-/HF)}$, $K_{b(2')} > K_{b(1')}$ => NH_3 este o bază mai tare decât F^- (rămânând în categoria protoliţilor slabi).

Pentru cuplul (2) – analog.

2. Folosind relaţiile de calcul aproximativ al pH-ului:

- pentru soluţia de acid acetic cu C = 0,1 mol L^{-1}:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{H_3CCOOH}) = \frac{1}{2}(4{,}75 - \lg 10^{-1}) = 2{,}87$$

- pentru soluţia de amoniac cu C = 0,1mol L^{-1} :

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_{NH_3}) = \frac{1}{2}(14 - 9{,}25 - \lg 10^{-1}) = 2{,}87$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}87 = 11{,}13$$

3. $NaH_2PO_{4(s)} + xH_2O_{(l)} \longrightarrow [Na(OH_2)_x]^+_{(aq)} + H_2PO_4^-{}_{(aq)}$

a) $\underset{BS}{H_2PO_4^-} + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + HO^-$ $pK_{b1} = 14 - pK_{a1} = 14 - 2{,}12 = 11{,}88$

$K_{b1} = 10^{-11,88}$ mol L^{-1}

b) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2} = 7,21$; $K_{a2} = 10^{-7,21}$ mol L^{-1}
AS

(c) $H_2PO_4^-{}_{(aq)} + H_2PO_4^-{}_{(aq)} \underset{II}{\overset{I}{\rightleftharpoons}} H_3PO_{4(aq)} + HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$(+2H_2O_{(l)})$ $(+2H_2O_{(l)})$

I - disproporţionare acido-bazică
II - amfoterizare, neutralizare

Tipul de hidroliză este dat de caracterul amfolitului (ama sau amb).

$pK_{b1} > pK_{a2} \Rightarrow K_{b1} < K_{a2} \Rightarrow H_2PO_4^-$ este ama.

Respectiv: $[HO^-]_{(a)} < [H_3O^+]_{(b)} \Rightarrow$ pH-ul soluţiei < 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.

4. În cazul AgCl se stabileşte echilibrul de solubilitate :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

Cl^-, fiind BFS, nu se protonează în soluţie apoasă diluată, precipitatul nu se dizolvă.
În schimb, SCN^- este BS, se protonează în funcţie de valoarea pK_a şi pH-ul final.
Cu cât pH_f este mai mic decât pK_a, protonarea are loc în măsură mai mare şi EPS se dizolvă parţial sau total pe măsură ce concentraţia acidului tare adăugat creşte.

(1) $AgSCN_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^-$
(2) $SCN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HSCN + H_2O$

$AgSCN_{(s)} + (H_3O^+ + NO_3^-) \longrightarrow (Ag^+ + NO_3^-) + HSCN + H_2O$
(AgSCN se dizolvă în măsură mai mare în cazul b)

5. NaOH - bază tare (BT)

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14-13 \Rightarrow pOH = 1$

$[HO^-] = 10^{-pOH}$; $[HO^-] \cong C_{BT} \Rightarrow C_{BT} = 10^{-1}$ M

CHIMIE FIZICA

Subiecte teoretice:

1. Definiţi capacitatea calorică molară la volum constant şi capacitatea calorică molară la presiune constantă. Unităţi de măsură în SI.
2. Enunțați metodele de calcul a entalpiei standard de reacție din date termodinamice tabelate, definiți datele termodinamice sursă și explicitați relațiile de calcul.
3. Scrieți ecuațiile care descriu dependența de temperatură a efectelor termice ale proceselor.
4. Scrieți relațiile care descriu variația de entropie ca și criteriu de echilibru și de spontaneitate (ireversibilitate) a proceselor termodinamice. Discutați relațiile.
5. Enunțați postulatul lui Planck și teorema Nernst a căldurii.
6. Scrieți ecuația dependenței entropiei proceselor de temperatură.
7. Să se precizeze care sunt caracteristicile echilibrului chimic.
8. Să se enunţe principiul distilării.
9. Ce este un amestec azeotrop binar și care sunt caracteristicile sale.
10. Să se caracterizeze un amestec de compoziţie eutectică.

Aplicații de calcul (probleme):

P1. Un volum de 750 L gaz perfect aflat la temperatura de $420^{O}C$ și presiune $P = 1{,}5.10^5$ 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 $420^{O}C$.

b) Încălzire izobară de la temperatura inițială de $420^{O}C$ până la $670^{O}C$.

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

Se cunosc:

$Cp_m = 33{,}64$ J/mol K

R = 8,314 J/mol K

P2. Într-o reacție chimică rezultă 800 L gaz perfect, la temperatura de $250^{O}C$ și presiunea $P = 1.10^5$ N/m^2. Gazul suferă următoarele transformări termodinamice:

a) Comprimare izoterm-reversibilă de la presiunea inițială până la o presiune de 3 ori mai mare, la temperatura de $250^{O}C$.

b) Încălzire izocoră de la temperatura inițială de $250^{O}C$ până la $500^{O}C$.

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

Se cunosc:

$Cp_m = 42{,}15$ J/mol K

R = 8,314 J/mol K

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

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_2$$

$\Delta_r H^o_{298} = 95200\ J$

$\Delta_r S^o_{298} = 181{,}65\ J/K$

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

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 $P = 0{,}1P^0 = 0{,}1.10^5$ Pa

Se cunoaște: R = 8,314 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, $\Delta_r H^o_{1000} = 179{,}4 kJ$

$$R_{1(g)} + R_{2(s)} \rightleftharpoons P_{1(g)} + P_{2(g)}$$

a. Care va fi sensul procesului la 1000 K și $P = 2P^0 = 2.10^5$ Pa, dacă se pleacă de la un amestec inițial care conține: 30 moli R_1, 30 moli R_2, 20 moli P_1, 20 moli P_2 și 30 moli de gaz inert?

b. Să se discute influența temperaturii, presiunii și a gazului inert asupra echilibrului.

Se cunoaște R = 8,314 J/mol K

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

$$R_{1(s)} + R_{2(g)} \rightleftharpoons 2P_{(g)}$$

a. Calculați presiunea la care, la 650 K, randamentul de conversie devine 96 %;

b. Calculați valoarea constantei de echilibru K_{P/P^o} la temperatura de 700 K, dacă se consideră entalpia de reacție constantă pe intervalul [650, 700]K și egală cu $\Delta_r H^o_{650}$

REZOLVĂRI SUBIECTE TEORETICE:

1.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1) \qquad C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V \quad (2) \qquad \text{J/mol K}$$

Ecuaţiile (1) şi (2) reprezintă relaţiile de definiţie ale capacităţii calorice molare la volum constant. Aceasta se defineşte ca fiind coeficientul de temperatură al energiei interne, reprezentând variaţia infinitezimală a energiei interne a sistemului atunci când temperatura se modifică infinitezimal (ecuaţia 1) sau variaţia finită a energiei interne a sistemului, la modificarea temperaturii cu un grad (ecuaţia 2).

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (3) \qquad C_P = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P \quad (4) \qquad \text{J/mol K}$$

Ecuaţiile (3) şi (4) reprezintă relaţiile de definiţie ale capacităţii calorice molare la presiune constantă. Aceasta se defineşte ca fiind coeficientul de temperatură al entalpiei, reprezentând variaţia infinitezimală a entalpiei sistemului atunci când temperatura se modifică infinitezimal (ecuaţia 3) sau variaţia finită a entalpiei sistemului la modificarea temperaturii cu un grad (ecuaţia 4).

2. Entalpia standard de reacție poate fi calculată utilizând următoarele tipuri de date termodinamice tabelate:
   a. Entalpii standard de formare a combinațiilor chimice, $\Delta_f H^o_{298}$. Entalpia standard de formare a unei combinaţii chimice reprezintă efectul termic asociat reacţiei în care un mol din combinaţia respectivă se formează din elementele sale componente, aflate în forma lor stabilă în condiţii standard: *T = 298 K şi P = P°=1 bar*.

$$\Delta_r H^o_{298} = \left[\sum_i \nu_i \left(\Delta_f H^o_{298}\right)_i\right]_{Produşi} - \left[\sum_i \nu_i \left(\Delta_f H^o_{298}\right)_i\right]_{Reactanţi}$$

   b. Entalpii standard de ardere (combustie) a combinațiilor chimice, $\Delta_a H^o_{298}$. Entalpia standard de ardere a unei combinaţii reprezintă efectul termic asociat reacţiei de ardere a unui mol din combinaţia respectivă, în oxigen, până la produşii finali de ardere, în condiţii standard: *T = 298 K şi P = P°=1 bar*.

$$\Delta_r H^o_{298} = \left[\sum_i \nu_i (\Delta_a H^o_{298})_i\right]_{Reactanţi} - \left[\sum_i \nu_i (\Delta_a H^o_{298})_i\right]_{Produşi}$$

   c. Entalpii standard de disociere a legăturilor chimice chimice, $\Delta_{dis} H^o_{298}$. Entalpia standard de disociere a unei legături reprezintă valoarea medie a efectului termic asociat ruperii unei legături chimice date, dintr-un mol din combinaţia respectivă, în condiţii standard: *T = 298 K şi P = P°=1 bar*.

$$\Delta_r H^o_{298} = \left[\sum_i \nu_i (\Delta_{dis} H^o_{298})_i\right]_{Reactanţi} - \left[\sum_i \nu_i (\Delta_{dis} H^o_{298})_i\right]_{Produşi}$$

d. Entalpii standard ale unor reacții chimice. Această metodă de calcul a entalpiei de reacţie este o aplicaţie directă a legii lui Hess, care arată că analog cu ecuațiile reacţiilor chimice, se pot efectua operaţii algebrice şi cu efectele termice ale acestora. Astfel, cunoscând entalpiile unor reacţii în care sunt implicaţi reactanţii şi produşii reacţiei a cărei entalpie urmează să fie calculată, prin înmulţire cu coeficienţi corespunzător aleşi şi însumare algebrică a ecuaţiilor şi entalpiilor respective, se poate obține efectul termic al reacției studiate.

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

$$\Delta_r H^o_{T_2} = \Delta_r H^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P dT$$

$$\Delta_r U^o_{T_2} = \Delta_r U^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT$$

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

4. Pentru un proces desfăşurat într-un sistem termodinamic izolat:

$dS \geq 0$

$\Delta S \geq 0$

Relaţiile au un caracter dual: egalităţile se referă la procesele reversibile, de echilibru, iar inegalităţile se referă la procesele ireversibile, spontane. Ele arată că într-un sistem termodinamic izolat, variaţia de entropie este o măsură a ireversibilităţii sau spontaneităţii proceselor termodinamice. Procesele ireversibile conduc întotdeauna la creşterea entropiei în sistemul termodinamic izolat. Cu cât variaţia de entropie asociată procesului este mai mare, respectiv entropia stării finale este mai ridicată decât cea a stării iniţiale, cu atât este mai mare probabilitatea de evoluţie 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 condiţiile date, variaţia ei este nulă (entropia sistemului rămâne constantă), ceea ce denotă instalarea stării de echilibru termodinamic.

5. Planck postulează că: „toate substanţele pure, perfect cristaline, aflate în starea lor stabilă la *0 K* au entropia absolută identică şi egală cu zero”.

$S_o = 0$

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

$\Delta S \longrightarrow 0 \;\; cânt \;\; T \longrightarrow 0$

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

$$\Delta_r S^o_T = \Delta_r S^o_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_P}{T} dT$$

7. Echilibrul chimic prezintă următoarele caracteristici:
   a. Este un *echilibru dinamic,* prin faptul că reacţiile antagoniste au loc simultan cu viteze egale, fără să se exteriorizeze în timp modificări macroscopice ale compoziţiei;
   b. Este un *echilibru mobil*, deoarece perturbarea parametrilor externi deplasează echilibrul de la caz la caz într-un sens sau altul spre o nouă stare de echilibru, dar sistemul îşi reia particularităţile (concentraţia de echilibru) la revenirea parametrilor de stare la valorile iniţiale;
   c. Are caracter *reversibil,* astfel starea de echilibru chimic se poate realiza fie pornind de la reactanţi, fie de la produşii de reacţie.

8. Principiul distilării se bazează pe observaţia demonstrată matematic şi pe diagramele P-x-y, T-x-y şi y-x conform căreia, vaporii sunt întotdeauna mai bogaţi în componentul mai volatil comparativ cu lichidul cu care se găsesc în echilibru. Pe baza acestei observaţii este posibilă separarea celor 2 componenţi dintr-un amestec, până la un anumit grad de puritate, printr-un număr suficient de operaţiuni repetate de vaporizare-condensare. Acest proces poartă numele de distilare.

9. Un amestec azeotrop binar este un amestec de doi componenți în stare lichidă și prezintă următoarele caracteristici:
   - Fierbe la o temperatură fixă, bine determinată şi nu pe un interval de temperatură ca în cazul soluţiilor cu compoziţie diferită de cea a azeotropului.
   - Prin fierberea unui amestec azeotrop se formează vapori ce prezintă aceeaşi compoziţie cu cea a fazei lichide din care provin.
   - Prin distilarea unui amestec azeotrop nu pot fi separaţi cei doi componenţi în stare pură.

10. Un amestec de compoziţie eutectică prezintă următoarele caracteristici:
   - Se solidifică (topeşte) la o temperatură unică, perfect determinată (temperatura eutectică) şi nu pe un interval de temperatură ca în cazul oricărei soluţii de compoziţie diferită de cea a eutecticului.
   - Temperatura corespunzătoare transformării de fază a unui amestec eutectic este mai mică decât cea a oricăruia dintre componenţii 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 soluţia de compoziţie eutectică se separă prin solidificare cristale din ambii componenţi.

REZOLVARI APLICAȚII NUMERICE

P1.

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

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

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

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

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

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

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

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

P2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

P3.

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

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

$$\Delta_r G^o_{500} = \Delta_r H^o_{500} - T\Delta_r S^o_{500} = 94270{,}8 - 500 \cdot 179{,}27 = 4635{,}8 J$$

$$\Delta_r G^o_{500} = -RT \ln K_{P/P^0} \qquad K_{P/P^0} = e^{-\frac{\Delta_r G^o_{500}}{RT}} = e^{-\frac{4635{,}8}{8{,}314 \cdot 500}} = 0{,}328$$

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_2$$

Număr de moli	*R(g)*	*P₁(g)*	*P₂ (g)*	Total
iniţial	1	0	0	1
transformaţi	α	0	0	α
la echilibru	1-α	α	α	$\sum n_e = 1+\alpha$

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

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

$$K_{P/P^o} = \frac{0{,}1\alpha^2}{(1-\alpha).(1+\alpha)} = \frac{0{,}1\alpha^2}{1-\alpha^2} \;;\; 0{,}328 = \frac{0{,}1\alpha^2}{1-\alpha^2}$$ 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.

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

$$\Delta_r G_{1000} = \Delta_r G^o_{1000} + RT \ln \frac{\frac{P_{P1}}{P^o} \cdot \frac{P_{P2}}{P^o}}{\frac{P_{R1}}{P^o}}$$

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

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

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

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

$$\Delta_r G_{1000} = -1788{,}44 + 8{,}314 \cdot 1000 \ln \frac{0{,}4 \cdot 0{,}4}{0{,}6} = -12777{,}52 J$$

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

b.

<u>Influența temperaturii</u>

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

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

<u>Influența presiunii</u>

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

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

Deoarece $\Delta \nu > 0$, rezultă că $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial P}\right)_T < 0$ și funcția $lnK_x = f(P)$ 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.

<u>Influența gazului inert</u>

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

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
iniţial		1	0	1
transformaţi		α	0	α
la echilibru		1-α	2α	$\sum n_e = 1+\alpha$

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

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

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

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

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

b.

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

$$\ln\left(K_{P/P^0}\right)_{700} = \ln 0{,}42 + \frac{60150}{8{,}314} \cdot \frac{700-650}{700\cdot 650} = -\ 0{,}072$$

$$\left(K_{P/P^0}\right)_{700} = e^{-0{,}072} = 0{,}93$$

CHIMIE ORGANICA

Subiectul 1:
Formulele compuşilor organici: formule procentuale, formule brute, formule moleculare, (definiţii);

Formulele compuşilor organici se obţin prin analiza elementară calitativă şi cantitativă şi prin analiză chimică funcţională şi mai ales prin analiza prin metode spectroscopice (spectroscopie moleculară UV-VIZ, IR, spectrometrie RMN, spectrometrie de masă şi difracţie de raze X pe monocristale).
Formula (compoziţia) procentuală se obţine prin analiza elementară cantitativă; formula procentuală reprezintă cantitatea (exprimată în unităţi de masă, grame) din fiecare element conţinut în moleculă în 100 de grame de substanţă.
Formula brută rezultă din formula procentuală; reprezintă raportul elementelor din moleculă (normat la cifre reale întregi). Formula brută se obţine prin calculul numărului de atomi-gram din fiecare element conţinut în 100g de substanţă (prin împărţirea procentului la masa atomică a elementului) şi apoi normarea acestor numere de atomi-gram prin împărţirea fiecăruia la numărul cel mai mic.
Formula moleculară reprezintă tipul şi numărul atomilor din moleculă; se determină din formula brută şi din masa moleculară determinată experimental.

Subiectul 2:
Formule de constituţie (definiţie, exemple)

Formula de constituţie reprezintă felul, numărul şi modul de legare al atomilor din moleculă; modul de legare al atomilor din moleculă depinde de următorele postulate ale "teoriei structurii compuşilor organici":
-valenţa atomilor din moleculă: C – 4 ; H – 1; O – 2 : Halogeni – 1 ; N – variabil 3,5; etc;
-posibilitatea formării legăturilor C – C şi formarea de catene de atomi de carbon (liniare, ramificate, ciclice, numai cu legături simple, sau şi cu legături duble sau triple);
-posibilitatea izomerilor de constituţie, care sunt compuşi cu aceeaşi formulă moeculară dar cu constituţie şi proprietăţi diferite.

Subiectul 3:
Efecte electronice în compuşii organici (definiţii, clasificare, exemple).

Efectele electronice sunt o reprezentare calitativă a influenţei legăturilor covalente polare (***efectul inductiv I)*** şi a conjugării, care poate să apară în moleculele cu electroni π sau *p* despărţiţi de o singură legătură simplă (***efectul mezomer M)***.
Clasificare:
- efectul inductiv I înseamnă deplasarea electronilor din legături σ şi π sub influenţa 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 micşorează densitatea de electroni la atomul sau grupa care în exercită (efect + I sau + M);
- efect inductiv sau mezomer atrăgător de electroni, care măreşte densitatea de electroni la atomul sau grupa care îl exercită (efect – I sau – M).

Subiectul 4:
Izomeria de configuraţie, definiţie clasificare.

Izomeria de configuraţie este tipul de izomerie în care izomerii au aceeaşi formulă moleculară şi de constituţie şi care diferă prin aşezarea spaţială a atomilor în moleculă (configuraţie).
Clasificare:

- izomeria optică (enantiomeria) în care apar doi izomeri optici (enantiomeri) ale căror configuraţii 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 chiraliate sau atomii sunt aşezaţi pe o elice dreaptă sau stânga;
- diastereoizomeria optică în care apar mai mulţi (2^n) izomeri de confuguraţie atunci când în moleculă sunt mai multe elemente de chiralitate (n);
- diastereoizomeria *cis-trans* în care apar mai mulţi izomeri de configuraţie (2^n) datorită prezenţei în moleculă a unui număr de (n) elemente de structură rigide: duble legături sau cicluri (despărţite prin legături simple), care sunt substituite la fiecare capăt cu grupe diferite;

Subiectul 5:
Hidrocarburi: definiţie, clasificare.
Hidrocarburile sunt combinaţii ale carbonului cu hidrogenul care conţin catene de atomi de carbon legaţi 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 legaturi simple, cu catenă ciclica formată din cel puţin 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 conţin o catenă ciclică cu legături duble conjugate continuu (de exemplu o catenă ciclică de 6 atomi de carbon cu trei duble legături conjugate, denumit şi nucleul benzenic C_6H_6); hidrocarburile aromatice prezintă o serie de proprietăţi specifice denumite caracter aromatic; formula generală (pentru arinele care au un singur nucleu benzenic) C_nH_{2n-6}.

Subiectul 6:
Reacţii de polimerizare ale hidrocarburilor nesaturate (definiţie, exemple)

Reacţiile de polimerizare sunt reacţii de adiţie repetată (poliadiţie) a unui număr de *n* molecule dintr-un compus nesaturat (A) cu legături duble sau triple (monomer); în urma reacţiilor de poliadiţie se obţine un compus macromolecular (polimer) (A_n):

$$\underset{\text{monomer}}{nA} \longrightarrow \underset{\text{polimer}}{A_n}$$

În aceste reacţii molecula nesaturată **A** este monomerul, **n** este gradul de polimerizare şi produsul $\mathbf{A_n}$ este polimerul (un amestec de molecule macromoleculare cu grade de polimerizare diferite);

Exemplu: polimerizarea *propenei:*

Subiectul 7:

Compuşi cu grupe funcţionale eterogene monovalente (definiţie, clasificare)

Grupele funcţionale eterogene sunt atomi sau grupe de atomi care conţin şi alte elemente înafară de C şi H (halogeni, oxigen, sulf, azot, fosfor, siliciu, bor sau metale) şi care sunt legaţi de un radical de hidrocarbură (saturată, nesaturată, ciclică); o grupă funcţională determină anumite proprietăţi specifice (funcţie chimică) tuturor compuşilor care o conţin.

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

Clasificare:

În funcţie de natura heteroatomului şi grupa din sistemul periodic (*câteva exemple*):

- derivaţi halogenaţi care au un atom de halogen (F, Cl, Br, I) legat de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – Hal) ;
- derivaţi hidroxilici care au un atom de oxigen dintr-o grupă – OH legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – OH); în funcţie 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;
- derivaţi cu grupe funcţionale monovalente cu azot; pot să fie de mai multe tipuri: amine ($R\text{-}NH_2$, R_2NH, R_3N), săruri cuaternare de amoniu ($R_4N^+X^-$), nitroderivaţi ($R\text{-}NO_2$), nitrozoderivaţi (R-NO), hidrazine ($R\text{-}NH\text{-}NH_2$), săruri de diazoniu aromatice ($Ar\text{-}N_2^+X^-$), etc.
- derivaţi organo-metalici sunt compuşi 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:

Derivaţi hidroxilici (clasificare, exemple, caracterul acid)

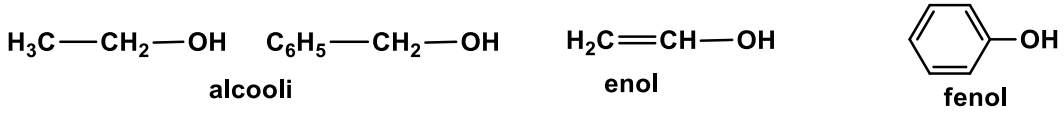
Derivaţii hidroxilici sunt compuşi cu grupa funcţională monovalentă cu oxigen (- OH) legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură;

Clasificare:

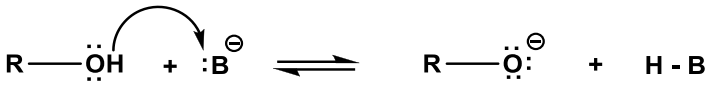
În funcţie de natura atomului de carbon se clasifică:

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

Exemple:



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

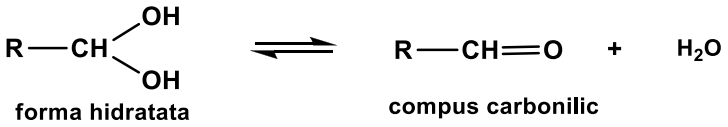


Datorită efectului inductiv **+I** al grupelor alchil, alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa; fenolii, din cauza efectului mezomer **+M** al grupei –OH sunt acizi mai tari decât apa.

Subiectul 9:

Compuşi cu grupa funcţională bivalentă (definiţie, calsificare, reacţii de adiţie)

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

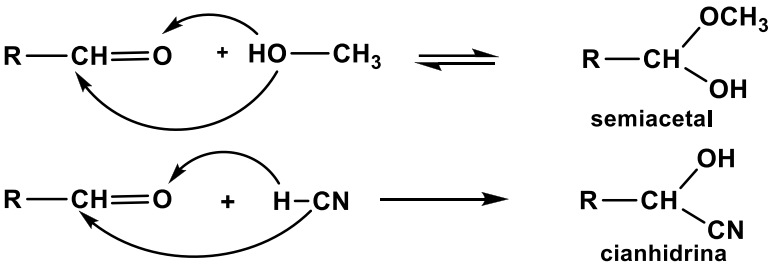


Clasificare:

În funcţie de radicalii legaţi de atomul de carbon carbonilic (C=O) se clasifică în:

- formaldehidă, CH_2=O, cu doi atomi de hidrogen legaţi de grupa C=O;
- aldehide, R – CH=O, cu un atom de hidrogen şi un radical de hidrocarbură legaţi de grupa C=O;
- cetone, R_2C=O, cu doi radicali identici sau diferiţi legaţi de grupa C=O.

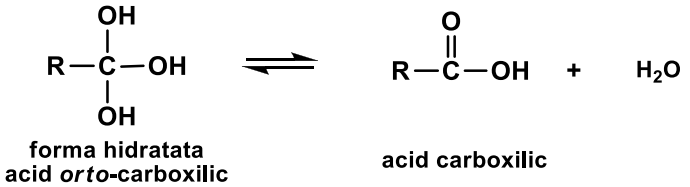
Reacţiile de adiţie sunt caracteristice compuşilor nesaturaţi (alchene, alchine, compuşi carbonilici). La compuşii carbonilici au loc mai ales adiţii nucleofile cu reactanţi nucleofili (apa, alcooli, HCN, compuşi organo-metalici, grupe metilen-active din alţi compuşi carbonilici, etc):



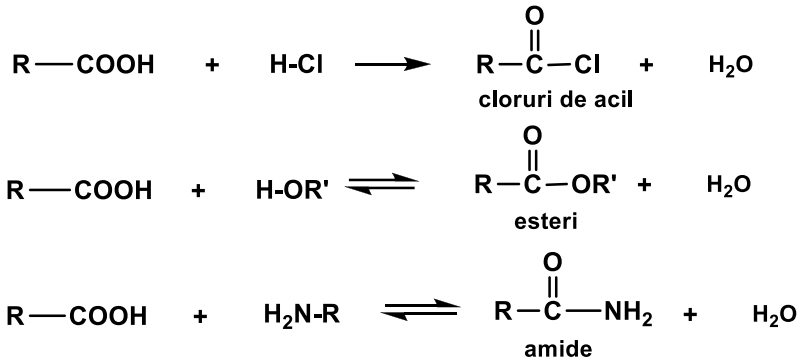
Subiectul 10:

Compuşi cu grupă funcţională trivalentă (definiţie, derivaţi funcţionali).

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



Derivaţii functionali sunt compuşi, derivaţi din grupe funcţionale cu oxigen care se obţin (real sau ipotetic) printr-o reacţie de eleiminare de apă dintre grupa funcţională şi o altă moleculă (anorganică sau organică); printr-o reacţie cu apa (hidroliză) derivaţii funcţionali formează compuşii din care provin. Exemple de derivaţi funcţionali ai grupei funcţionale carboxil şi reacţia reală sau ipotetică de formare:



Aplicaţii

Subiectul 1:

Prin analiza elementară cantitativă pentru o substanţă organică lichidă se obţine un conţinut procentual de:

38,71% C; 9,6800% H şi 51,61% O

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

Calculaţi: formula brută şi formula moleculară.

Rezolvare:

Formula brută a compusului de mai sus se obţine 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 împărţirea 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):

$C_1H_3O_1$

Masa calculată din formula brută este:

$C_1H_3O_1$: 12*1+1*3+16*1=31D

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

Formula moleculară va fi:

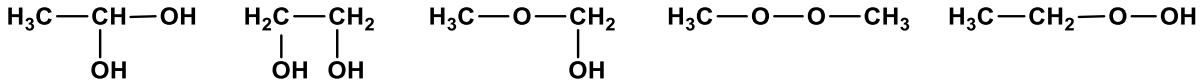
$(C_1H_3O_1)_2 = C_2H_6O_2$

Subiectul 2:

Scrieţi toate formulele de constituţie posibile pentru compusul de mai sus, cu formula moleculară $C_2H_6O_2$

Rezolvare:

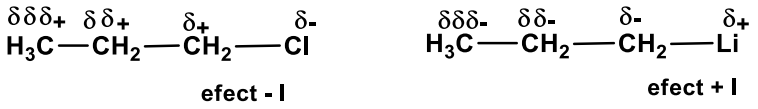
Compusul cu formula moleculară $C_2H_6O_2$ poate prezenta următoarele formule de constituţie:



Subiectul 3:

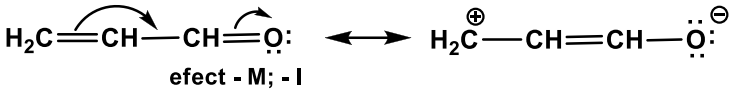
Care sunt efectele electronice (inductiv şi mezomer) ale grupelor subiniate din următorii compuşi?

Rezolvare:



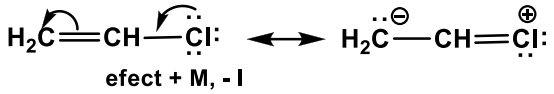
- conjugare $\pi - \pi$

structuri limita:



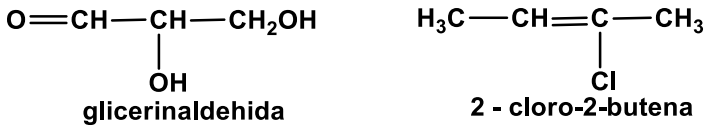
- conjugare $\pi - p$

structuri limita:



Subiectul 4:

Ce tip de izomerie de configuraţie prezintă următorii compuşi:

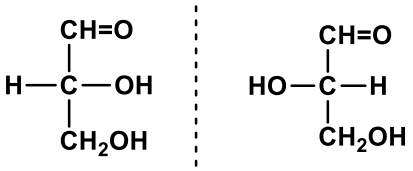


Reprezentaţi izomerii posibili prin formule perspectivice sau proiective şi denumiţi izomerii (prin convenţia D/L, R/S sau E/Z).

Rezolvare:

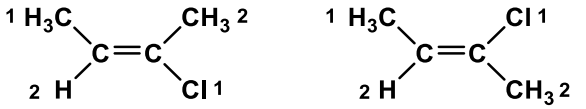
Glicerinaldehida are un atom de carbon asimetric şi prezintă izomerie optică (enantiomerie);

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



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

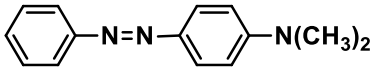
2-cloro-2-butena prezintă un element de structură rigid (dubla legătură) şi prezintă diastereoizomerie *cis-trans*. Cei doi izomeri şi denumirile lor prin convenţia E/Z (se indică şi prioritatea grupelor de la fiecare din atomii de carbon din legătura dublă) sunt:



E - 2-cloro-2-butena Z - 2-cloro-2-butena

Subiectul 5:

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

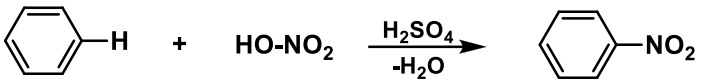


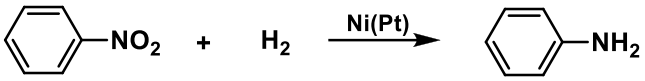
(p -dimetilamino)fenil-azobenzen

Scrieţi reacţiile şi condiţiile în care au loc.

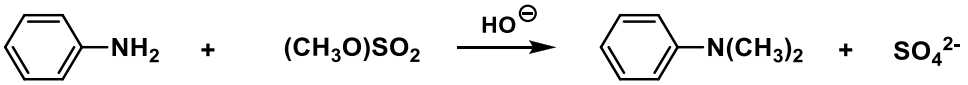
Rezolvare:

Etapa I: obţinerea anilinei din benzen prin nitrare şi reducere:

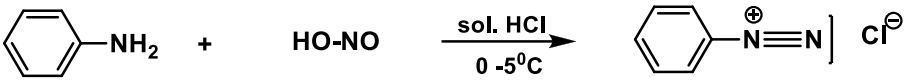




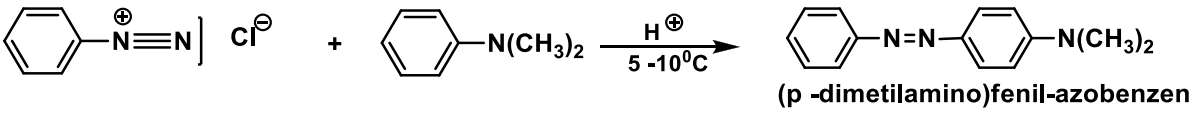
Etapa II: dimetilarea anilinei la *N,N'-dimetilanilină* cu dimetilsulfat în mediu bazic:



Etapa III: diazotarea anilinei la *clorura de benzendiazoniu* (cu azotit de sodiu în prezenţa soluţiei de HCl, la 0 – 5^{0}C):



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



CHIMIE ANALITICA INSTRUMENTALA

I. Spectrometrie moleculară în vizibil şi ultraviolet

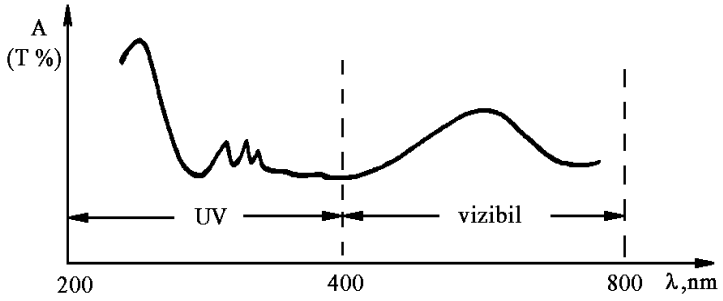
1. **a)** Să se reprezinte grafic un spectru electronic de absorbţie în UV-VIZ.
   b) Să se prezinte mărimile (punctele) caracteristice unei benzi spectrale şi semnificaţia fizică a acestora (reprezentare grafică).

2. Enumeraţi metodele de determinare cantitativă a unui component, care este singura specie dintr-un amestec ce absoarbe la lungimea de undă aleasă pentru analiză. Detaliaţi determinarea cantitativă a speciei analizate utilizând metoda comparaţiei.

3. Scrieţi relaţiile de definiţie ale absorbanţei (A) şi transmitanţei (T) în spectrometria moleculară de absorbţie UV-VIZ. Stabiliţi limitele între care aceste mărimi pot lua valori. Deduceţi relaţia dintre absorbanţă (A) şi transmitanţă procentuală (T%).

Răspunsuri

1. a)

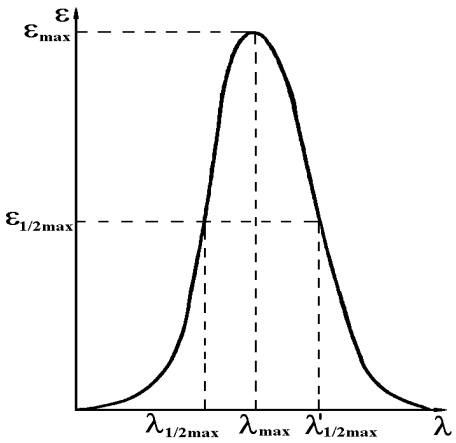


b) Mărimile caracteristice ale unei benzi de absorbţie sunt:

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 soluţiei (parametru utilizat în analiza calitativă);

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



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

- metoda comparaţiei (compararea probei cu o soluţie etalon),
- metoda interpolării (compararea probei cu două soluţii etalon, una mai diluată şi una mai concentrată decât soluţia analizată),
- metoda curbei de etalonare (utilizarea a cel puţin 5 soluţii etalon),
- metoda adausului (adăugarea în probă a unui anumit volum de soluţie etalon),
- legea absorbţiei moleculare în UV-VIZ (necesită cunoaşterea coeficientului molar de absorbţie.

Metoda comparaţiei utilizează o singură soluţie etalon, adică o soluţiei a speciei analizate, de concentraţie cunoscută. Se citesc absorbanţele corespunzătoare celor două soluţii la lungimea de undă de lucru (λ). Scriem relaţia corespunzătoare legii absorbţiei moleculare în UV-Viz pentru probă şi etalon şi facem raportul lor:

$$\frac{A_p = \cancel{\varepsilon^{\lambda}} \cdot \cancel{l} \cdot c_p}{A_{et} = \cancel{\varepsilon^{\lambda}} \cdot \cancel{l} \cdot c_{et}}$$

Întrucât este vorba despre aceeaşi specie care absoarbe şi se lucrează la aceeaşi lungime de undă, cu aceeaşi cuvă (*l*) obţinem:

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

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

Intervalul în care transmitanţa ia valori este definit de următoarele situaţii limită:

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

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

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

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

Transmitanţa se exprimă de obicei în procente, transmitanţa procentuală (T%) fiind dată de relaţia:

$T\% = \frac{I_t}{I_o} \cdot 100 = T \cdot 100$, T% luând valori în intervalul 0 … 100.

Absorbanţa este definită ca logaritmul zecimal al raportului dintre intensitatea radiaţiei incidente şi intensitatea radiaţiei transmise: $A = log\frac{1}{T}$

Intervalul în care absorbanţa ia valori este definit de următoarele situaţii limită:

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

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

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

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

Între absorbanţă şi transmitanţa procentuală se poate scrie o relaţie de forma:

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

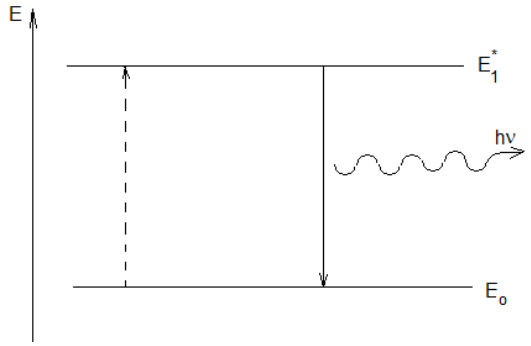
II. Spectrometrie atomică

1. Ce reprezintă linia de rezonanţă într-un spectru de emisie atomică şi cărei tranziţii electronice îi corespunde? Ce importanţă şi semnificaţie are această linie în analiza spectrochimică?

2. Flacăra în spectrometria atomică: structura flăcării; rolul flăcării în spectrometria atomică de emisie (SAE), respectiv în spectrometria atomică de absorbţie (SAA).
3. Sursa de emisie în spectrometria atomică de absorbţie (SAA). Schemă şi mod de funcţionare.

Răspunsuri

1. Linia de rezonanţă corespunde tranziţiei electronilor de la primul nivel excitat la starea fundamentală.



$\Delta E = E_1^* - E_o = h\nu$

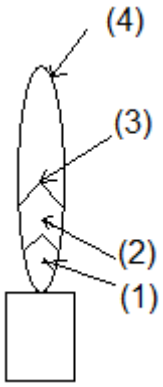
Linia de rezonanţă este linia cea mai intensă, care dispare ultima din spectrul de emisie la micşorarea concentraţiei probei de analizat. Este cea mai importantă linie de emisie din punct de vedere analitic având sensibilitatea cea mai mare.

2.

Structura flăcării

La orice flacără folosită în spectrometrie se deosebesc 4 regiuni mai importante:

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



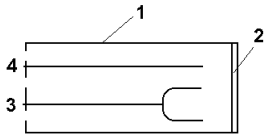
Rolul flăcării în **spectrometria atomică de emisie în flacără** (flamfotometria) este de a asigura desfăşurarea următoarele procese:

- evaporarea solventului din picăturile fine de soluţie (aerosol);
- atomizarea: cristalele fine de sare trec în fază gazoasă şi disociază în atomi;
- excitarea: o parte din atomi sunt excitaţi termic în flacără;
- emisia: atomii excitaţi revin la starea fundamentală prin emisie de radiaţii caracteristice.

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

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

3. Sursa de emisie în spectrometria atomică de absorbţie (SAA).
Lampa cu catod cavitar este formată dintr-un tub de cuarţ sau sticlă închis ermetic (1) cu un perete perfect plan (fereastră) (2); în interiorul tubului se găseşte un catod (3) confecţionat din elementul de determinat sau dintr-un material ce conţine şi elementul de determinat (aliaj), elementul ale cărui linii urmează să fie emise. În tub se găseşte şi un anod de wolfram sau nichel (4) şi este umplut cu un gaz inert (de exemplu argon) la o presiune de câţiva mmHg.



Între cei doi electrozi se aplică un potenţial de 200-500 V şi câţiva mA, pentru ca intensitatea radiaţiei 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 aceşti atomi cu electroni sau ioni ai gazului vor furniza energia necesară trecerii într-o stare excitată a atomilor, urmată de emisia de radiaţii caracteristice (spectrul atomic al elementului constitutiv) la revenirea în stare fundamentală. Radiaţiile emise sunt absorbite de atomii acelui element prezenţi în flacără.

III. Cromatografie

1. Detectori în cromatografia de gaze (generalităţi, clasificare). Detectorul de ionizare în flacără (DIF): principiu, mod de funcţionare, rolul acestuia în analiza gaz cromatografică.
2. Reprezentaţi grafic un pic cromatografic indicând mărimile caracteristice şi semnificaţia acestora. Precizaţi parametrii utilizaţi în analiza cantitativă.
3. Parametrii utilizaţi în analiza calitativă în cromatografia în strat subţire (CSS).

Răspunsuri

1. Detectorii au rolul de a sesiza în mod continuu, rapid şi cu mare sensibilitate apariţia 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 anumiţi componenţi, răspuns rapid, domeniu cât mai mare de proporţionalitate între semnal şi cantitatea componentului de analizat.
Detectorii pot fi: *universali* (nespecifici) şi *specifici*. Cei din prima categorie răspund, în principiu, la orice substanţă chimică diferită de gazul purtător iar cei specifici sunt sensibili numai la anumite clase de substanţă.
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 compuşii organici care conţin carbon în moleculă (este numit şi măsurător de carbon), domeniu larg de liniaritate.
Detectorul cu ionizare în flacără se bazează pe modificarea conductibilităţii electrice a gazelor în prezenţa unor particule încărcate electric. La presiune şi temperatură normală, gazele aflate între doi electrozi

încărcaţi electric constituie un mediu perfect izolator. Atunci 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 şi vor determina apariţia unui curent electric.
Curentul dintre electrozi depinde de numărul de particule (molecule) ionizate, fiind proporţional cu cantitatea de component care ajunge la detector, respectiv cu concentraţia acestuia în probă.

2. Mărimile caracteristice unui pic cromatografic sunt:

h - înălţimea picului (măsurată de la linia de bază);

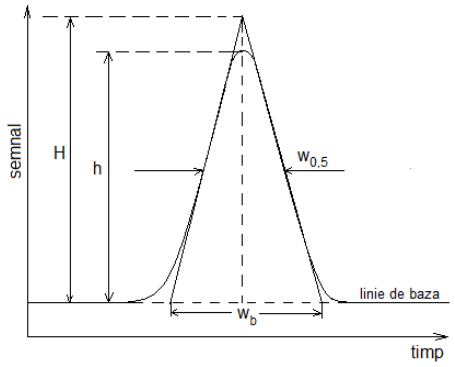
$w_{0,5}$ - lăţimea picului măsurată la jumătatea înălţimii;

H - înălţimea triunghiului format de tangentele la ramurile picului cu linia de bază;

w_b - lătimea a picului la bază, identificată prin lungimea bazei triunghiului de mai sus;

A - aria picului, respectiv a suprafeţei delimitate de curbă şi linia de bază.

Parametrii utilizaţi în analiza cantitativă sunt înălţimea picului (h) şi aria picului (A).



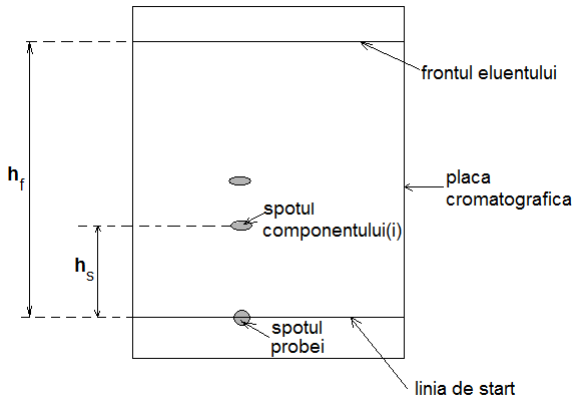
3. Pentru identificarea componentelor în cromatografia în strat subţire se utilizează **viteza relativă de migrare** a unui component, notată cu $\mathbf{R_f}$.
Viteza relativă de migrare (R_f) se apreciază după poziţia spoturilor pentru fiecare component în raport cu frontul eluentului:

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

în care: h_s = distanţa de la start până în punctul de concentraţie maximă a unei zone (spot) de substanţă [mm];

h_f = distanţa parcursă de frontul developantului în acelaşi timp [mm].

Valorile R_f sunt cuprinse între limitele $0 \leq R_f \leq 1$.

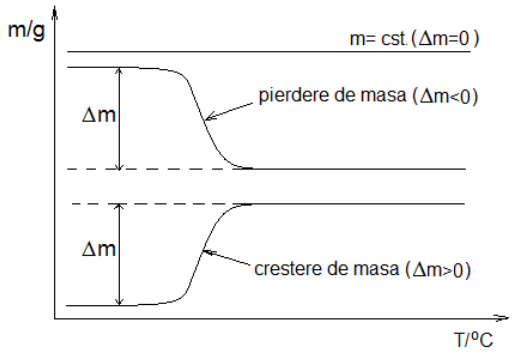


IV. Analiză termică

1. Analiza termogravimetrică (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 diferenţială (ATD): principiul metodei, rezultatul analizei - curba termică diferenţială (ATD) (forma unei curbe teoretice si explicarea efectelor care apar pe curbă).
3. Să se scrie ecuaţiile chimice ale proceselor termice ce au loc la descompunerea $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ încălzit până la 1000°C: a) în aer b) în azot.
Să se reprezinte pe acelaşi grafic curbele TG şi ATD în cele două cazuri şi să se explice influenţa atmosferei din cuptor asupra evoluţiei curbelor termice.

Răspunsuri

1. Principiul metodei termogravimetrice constă în urmărirea (măsurarea, înregistrarea) variaţiei masei (m) probei în funcţie 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 dependenţei: $m = f(T_c)$ sau $m = f'(t)$, $T_c = g(t)$.



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

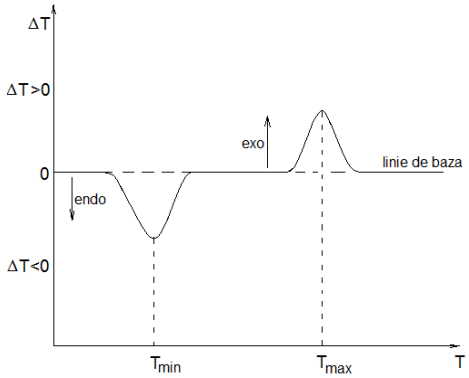
- procese fizice: desorbţie, evaporare, sublimare;
- procese chimice: deshidratare, descompunere, ardere.

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

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

2. Principiul metodei constă în urmărirea (măsurarea, înregistrarea), în timpul încălzirii sau răcirii controlate a sistemului, a diferenţei (ΔT) care apare între temperatura probei de cercetat (T_p) şi temperatura unui material de referinţă (etalon) inert termic (T_r), în funcţie de temperatura din cuptor (T_c) sau de timp (t).

Rezultatul unei analize termice diferenţiale este curba termică diferenţială ATD, care este expresia grafică a dependenţei: $\Delta T = f(T_c)$ sau $\Delta T = f'(t)$; $T_c = g(t)$



În figură este prezentată o curbă ATD teoretică.

- Dacă în probă nu au loc procese termice, temperatura probei (T_p), ca şi cea a referinţei (T_r), depind doar de temperatura din cuptor (T_c) şi sunt identice (teoretic). In aceste condiţii $\Delta T = 0$ şi se înregistrează aşa-numita linie de bază.
- Dacă în probă are loc un proces exoterm ($\Delta H < 0$, degajare de căldură), deci proba primeşte o cantitate suplimentară de căldură (din proces) faţă de referinţă, temperatura probei (T_P) devine mai mare decât temperatura referinţei (T_R), diferenţa de temperatură $\Delta T = T_p - T_r > 0$. În aceste condiţii, pe curba ATD 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 o parte din căldura primită de la cuptor de către probă este consumată în proces, temperatura probei (T_P) devine mai mică decât temperatura referinţei (T_R), iar diferenţa de temperatură $\Delta T = T_p - T_r < 0$. In aceste condiţii, pe curba ATD se va înregistra o deviere în jos, sub forma unui vârf (pic) termic endoterm.

3. Procesele care au loc la încălzirea $CaC_2O_4.H_2O$ până la 1000°C sunt:

a) $CaC_2O_4.H_2O\ (s) \rightarrow CaC_2O_4\ (s) + H_2O(g)$ deshidratare, masa scade, $\Delta H>0$

b) $CaC_2O_4\ (s) \rightarrow CaCO_3(s) + CO(g)$ descompunere, masa scade, $\Delta H>0$

c) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ descompunere, masa scade, $\Delta H>0$

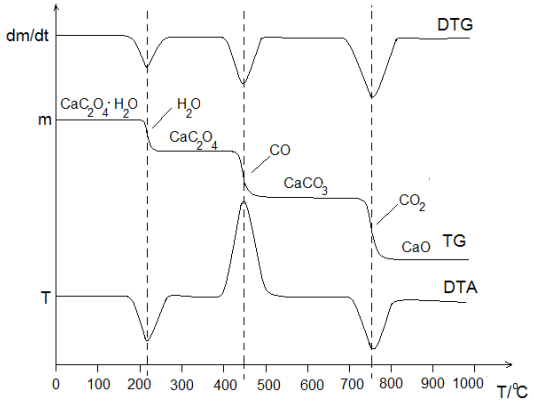
Dacă se lucrează în aer sau azot, curba TG nu este influenţată de natura atmosferei din cuptor.

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

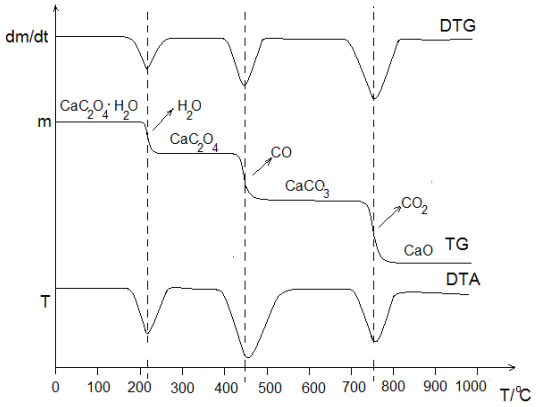
$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H<<0$$

Din acest motiv, deşi toate procesele ar trebui să fie endoterme (fiind vorba despre deshidratare şi descompuneri) la descompunerea $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ în aer, pe curba ATD se înregistrează în cazul celui de-al doilea proces un efect exoterm, în timp ce în azot toate cele trei procese sunt endoterme.

a) aer



b) azot



Probleme

1. Se obţine o soluţie a unei substanţe X prin diluarea la 500 cm^3 a 25,0 cm^3 soluţie cu concentraţia 0,147 mol/L. Pentru soluţia diluată, valoarea absorbanţei măsurată la λ = 600 nm cu o cuvă cu grosimea l = 1,00 cm este A = 0,400. Să se determine coeficientul molar de absorbţie ε la λ = 600 nm al substanţei dizolvate X.

2. O probă de aliaj cântărind 0,9842 g este dizolvată în acid azotic. Manganul din probă este oxidat la $KMnO_4$, după care soluţia a fost diluată la balon cotat de V_b = 100 cm^3. Absorbanţa soluţiei obţinute este de 1,5 ori mai mare decât a unei soluţii etalon de $KMnO_4$ de concentraţie $c_{et} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Să se determine conţinutul procentual de mangan din aliajul analizat. Se dau: A_{Mn}=54,94 g/mol; M_{KMnO4} =158 g/mol.

3. Peste un schimbător de ioni de tip R-H se trece un volum de 100 cm^3 soluţie $CaCl_2$. Efluentul este colectat într-un balon cotat de 200 cm^3. Concentraţia speciei din balonul cotat este de 0,0100 mol/L. Care este concentraţia molară a soluţiei iniţiale de $CaCl_2$?

4. Un amestec de etanol, heptan şi benzen a fost analizat prin cromatografie de gaze. Ariile picurilor obţinute pentru fiecare component separat au fost de: 5,0; 9,0 şi 4,0 u.a. (unităţi arbitrare). Stiind că factorii (f_i) de răspuns ai detectorului pentru cei trei componenţi sunt: 0,64; 0,70 şi 0,80, să se determine compoziţia procentuală a amestecului (metoda normalizării ariilor).

5. O probă de 0,2493 g oxalat de calciu anhidru impur (CaC_2O_4 + impurităţi inerte termic) este supusă tratamentului termic până la 1000 °C, în aer. Ştiind că reziduul final cântăreşte 0,1108 g, să se calculeze conţinutul procentual de impurităţi din oxalatul de calciu analizat.

Se dau: A_{Ca} = 40 g/mol; A_C = 12 g/mol; A_O = 16 g/mol

Rezolvare

1.

$$\text{Soluţia iniţială} \xrightarrow[\text{diluare}]{\text{apa}} \text{Soluţia finală}$$

$$\begin{cases} V_i = 25{,}0\ cm^3 \\ c_{M,i} = 0{,}147\ mol/L \end{cases} \qquad \begin{cases} V_f = 500\ cm^3 \\ c_{M,f} = ?\ (mol/L) \end{cases}$$

$V_i \cdot c_{M,i} = V_f \cdot c_{M,f} \quad \Rightarrow \quad c_{M,f} = \frac{V_i \cdot c_{M,i}}{V_f} = \frac{25{,}0 \cdot 0{,}147}{500} = 7{,}35 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c_{M,f}} = \frac{0{,}400}{1 \cdot 7{,}35 \cdot 10^{-3}} = \frac{0{,}400 \cdot 10^3}{7{,}35} = 54{,}4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$$

2. $m_{aliaj} = 0{,}9842$ g $\quad V_b = 100$ cm^3

$A_p = 1{,}5 \cdot A_{et} \quad c_{et} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ mol/L $KMnO_4$

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

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

$\Rightarrow \quad c_p = 1{,}5 \cdot c_{et} = 1{,}5 \cdot 1{,}34 \cdot 10^{-3} = 2{,}01 \cdot 10^{-3}$ mol/L $KMnO_4$

$c = \frac{n}{V} \Rightarrow \quad n = c \cdot V = 2{,}01 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}100\text{L} = 2{,}01 \cdot 10^{-4}$ moli $KMnO_4$

1 mol $KMnO_4$ ……..1 mol Mn

$\Rightarrow n_{Mn} = n_{KMnO_4}$

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

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

3. 100 cm^3 sol $CaCl_2 \xrightarrow{RH} V_b = 200$ cm^3 efluent

$2\ RH + CaCl_2 \Leftrightarrow R_2Ca + 2\ HCl$

$c_X = 0{,}0100$ mol/L $\quad$ X = HCl (specia din efluentul colectat în balonul cotat)

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

Conform stoechiometriei reacţiei:

1 mol $CaCl_2$.....2 moli HCl

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

$x = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ moli $CaCl_2$

$$c_{CaCl_2} = \frac{n}{V} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-3}}{0{,}100} = 1{,}00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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 (CaC_2O_4 + impurităţi)

$m_{rez} = 0{,}1108$ g (CaO + impurităţi)

$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
$\Delta m_{total} = m_i - m_{rez} = 0,2493 - 0,1108 = 0,1385$ g ($CO + CO_2$)
56 g CaO.....72 g ($CO + CO_2$)
x…….0,1385 g

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

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

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

BAZELE TEHNOLOGIEI CHIMICE

1. Bilanţul de materiale.

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

La baza bilanţului stau:

1) legea conservării masei (într-un proces chimic suma maselor componeţilor care intră în reacţie este egală cu suma maselor produşilor care rezultă din reacţie)
2) reacţiile chimice care au loc şi legile care le guvernează
3) o serie de informaţii care se obţin prin analize fizico – chimice

Întocmirea bilanţului conduce la un algoritm sau sistem de ecuaţii ce permite determinarea unor necunoscute.

Forma generală a bilanţului 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 reacţii chimice
– G – cantitatea de materiale transformate în urma unei reacţii chimice
+ A – cantitatea de materiale acumulate în sistem
– A – cantitatea de materiale dezacumulate din sistem
E – cantitatea de materiale ieşite din sistem

2. Bilanţul termic.

Bilanţul termic se prezintă în general sub forma unei ecuaţii, potrivit căreia într-un sistem izolat suma cantităţilor de căldură intrate sau formate în proces este egală cu suma cantităţilor de căldură ieşite sau consumate în proces.

$$\Sigma Q_{intrate} = \Sigma Q_{ieşite}$$

Dacă sistemul nu este perfect izolat, lucru frecvent întâlnit în practică, ecuaţia bilanţului termic trebuie să conţină, atât cantitatea de căldură pierdută de sistem în decursul procesului, cât şi căldura primită din exterior.

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

În ecuaţia generală a bilanţului termic, în cadrul căldurilor intrate intervin trei termeni:

1) căldura adusă în sistem de către reactanţi
2) căldura datorată proceselor fizice şi chimice exoterme
3) căldura dată sistemului din exterior

În suma căldurilor ieşite intervin trei termeni:

4) căldura antrenată din sistem cu produşii de reacţie
5) căldura consumată de procesele fizice şi chimice endoterme
6) pierderile de căldură în mediul încojurător

3. Clasificarea proceselor tehnologice din punctul de vedere al modului de desfăşurare în timp.

Din punctul de vedere al modului de desfăşurare în timp procesele pot fi discontinue, continue şi mixte.

Procesele discontinue – se caracterizează prin:
a) încărcarea şi descărcarea instalaţiei se face discontinuu
b) diferite operaţii la care se supune materia primă au loc în acelaşi utilaj
c) parametrii tehnologici într-un punct variază în timp

Procesele continue – se caracterizează prin:
a) încărcarea şi descărcarea se face continuu
b) fiecare operaţie la care este supusă materia primă se execută într-un utilaj
c) parametrii tehnologici rămân constanţi

Procesele mixte – sunt fie procese continue care prezintă una sau mai multe operaţii discontinue, fie procese discontinue în care una sau mai multe operaţii sunt continue.

4. Operația de mărunțire.

Este operaţia care urmăreşte reducerea dimensiunilor materiei prime fără a modifica proprietăţile chimice. Această operaţie este motivată de:

- necesitatea asigurării unor suprafeţe de contact cât mai mari între faze atunci când materia primă este prelucrată în proces eterogen
- necesitatea omogenităţii masei de reacţie
- necesitatea asigurării unei bune circulaţii a masei fluide printre granulele fazei solide

În cazul materiei prime minerale măcinarea se impune de cele mai multe ori pentru separarea grăunţilor de util de cei de steril, când măcinarea se realizează până la dimensiunea care o are grăuntele de util în minereu.

Procedeul de sfărâmare şi consumul de energie sunt determinate de proprietăţile fizice ale materialului sfărâmat (dimensiune, fragilitate, duritate, plasticitate).

Metodele de sfărâmare pot fi:
a) prin strivire
b) prin lovire
c) prin despicare
d) prin roadere

Cea mai simplă este strivirea, cea mai complicată şi costisitoare este roaderea.

5. Operația de clasare.

Clasarea este operaţia prin care material primă este împărţită în clase, dintr-o clasă făcând parte particule cu proprietăţi fizice apropiate.

Clasarea poate fi: volumetrică și simptotică sau gravimetrică

Clasarea volumetrică se realizeză în funcţie de dimensiunile particulelor. Materialul care trebuie clasat se aduce pe o suprafaţă de clasare caracterizată de diametrul echivalent *d* al orificiilor. Materialul de clasat se deplasează pe această suprafaţă sub acţiunea forţei gravitaţionale sau sub acţiunea forţelor imprimate de deplasarea suprafeţei. Ca urmare particulele de dimensiuni mai mici decât diametrul *d* trec prin suprafaţa de clasare, constituind trecerea, iar cele cu diametru mai mare decât *d* rămân pe sită alcatuind refuzul.

De regulă clasarea se realizează cu mai multe site. Dacă se folosesc mai multe site se obţin mai multe clase.

Clasarea gravimetrică (simptotică) se bazează pe vitezele limită de cădere diferite ale granulelor minerale într-un fluid. Vitezele limită de cădere depind de dimensiunile granulelor, precum şi de densităţile acestora.

Dintr-o clasă simptotică fac parte particule granulare cu viteze limită de cădere apropiate. Particulele care au aceeaşi viteză limită de cădere se numesc simptotice. Mediul fluid poate fi apa când clasarea se numeşte hidraulică sau aerul când clasarea se numeşte pneumatică.

Clasarea simptotică se foloseşte în cazul materialelor de dimensiuni mici sub 3 - 4 mm, caz în care clasarea volumetrică întâmpină mari dificultăţi, cum ar fi înfundarea foarte uşoară a ochiurilor.

Viteza limită într-un mediu depinde de următorii parametri: diametrul, densitatea şi forma particulei.

6. Operația de concentrare.

Toate operaţiunile de preparare a materiei prime care au drept scop să separe în măsură cât mai inaintată, substanţele utile din materia primă, cât şi diferitele specii minerale utile între ele, astfel încât să se obţină produse care să poate fi valorificate sau să poată fi supuse diferitelor procese metalurgice, poartă numele de operaţiuni de concentrare.

Ca rezultat al operaţiunilor de concentrare se obţine un produs îmbogăţit în substanţă utilă care poartă numele de concentrat. Acesta poate conţine una sau mai multe substanţe utile.

Majoritatea schemelor tehnologice de concentrare duc la obţinerea a trei produse şi anume:

- concentratul – este produsul principal al concentrării
- sterilul – conţine elemente nefolositoare şi în unele cazuri chiar dăunătoare
- produsele intermediare – sunt constituite dintr-un amestec de substanţe utile şi sterile. În unele cazuri produsul intermediar nu se obţine.

După fiecare etapă a procesului de concentrare concentratul şi sterilul se culeg separat, iar produsul intermediar se supune din nou concentrării.

7. Sistemul de răcire mixt sau semideschis.

În acest caz apa de răcire este recirculată după o prealabilă răcire a ei într-un turn de răcire. Apa de răcire se răcește în turnul de răcire, care poate să fie 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 întrega cantitate de căldură și apa se răcește. Apa de răcire se colectează la baza turnului de răcire, de unde este recirculată în sistem.

Prin evaporarea apei, sărurile prezente se concentrează și sunt eliminate din sistemul de răcirea prin purjare. Pierderile de apă prin evapoare și purjare sunt completate prin apa de adaos, tratată în vederea eleiminării suspensiilor, a oxigenului și dioxidului de carbon.

Deoarece se pierd cantități mici de apă, apa din circuit și cea de adaos pot fi tratate cu reactivi chimici în vederea împiedicării depunerilor de cruste sau apariției fenomenelor de coroziune.

8. Apa de alimentare a cazanelor. Efectul impurităţilor cu acţiune directă asupra cazanelor.

Acționează direct asupra materialelor de construcție a cazanelor. Din această categorie fac parte impurități de tipul acizilor humici, acizilor 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, discontinuități care conduc 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 accelerat de prezența în apă a unor săruri solubile sau a oxigenului care funcționează ca și depolarizant, legând hidrogenul.

Discontinuitățile din filmul de protecție se datorează unor cauze de natură mecanică sau chimică care conduc la dezlipirea acestora de pe perete.

9. Dedurizarea apei

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

- *duritate temporară* – care este determinată de bicarbonații de calciu și magneziu și i se spune temporară, deoarece la fierbere este eliminată sub formă de $CaCO_3$ și $Mg(OH)_2$ insolubile
- *duritate permanentă* – este determinată de celelalte săruri solubile de calciu și magneziu, respectiv cloruri și sulfați
- *duritate total*ă – este suma celor două durități prezentate anterior

Dedurizarea apei se aplică în cazul cazanelor de presiune joasă pentru rețelele de termoficare.

Dedurizarea apei cu schimbători de ioni se realizează pe schimbători de ioni cationici, puternic acizi, în forma ionică R-Na. În timpul dedurizării, ionii de calciu și de magneziu din apă sunt înlocuiți de ionii de sodiu, respectiv sărurile de calciu și de magneziu sunt transformate în săruri de sodiu. Regenerarea schimbătorilor de ioni se face cu o soluţie de clorură de sodiu 10%.

10. Demineralizarea totală a apei

Demineralizarea totală a apei se poate realiza cel mai simplu prin utilizarea a cel puțin două coloane cu schimbători de ioni. Prima coloană este echipată cu un schimbător cationic puternic acid, care este capabil să rețină din apă toți cationii, punând în libertate o cantitate echivalentă de ioni H^+. Cea de-a doua coloană este echipată cu un schimbător de ioni anionic puternic bazic, care este capabil să rețină din apă toți anionii acizilor formați după prima coloană, punând în libertate o cantitate echivalentă de ioni OH^-, care reacționează cu ionii H^+ formând apă.

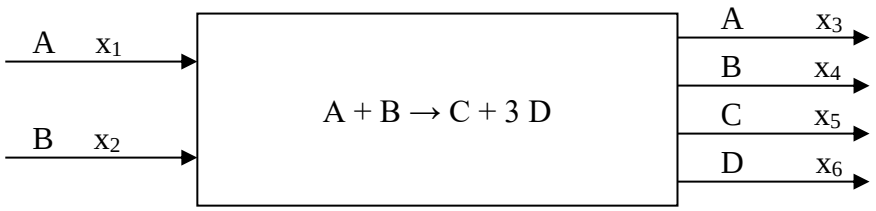
Utilizarea unei astfel de scheme de demineralizare a apei implică un consum exagerat de reactivi de regenerare și din această cauză se utilizează doar în cazul demineralizării unor ape cu salinitate mică.

De cele mai multe ori, într-o coloană de demineralizare se cuplează atât în treapta cationică cât și în treapta anionică, schimbători de ioni slab acizi, respectivi slabi bazici cu schimbători de ioni puternic acizi respectiv puternic bazici, deoarece schimbătorii de ioni slabi acizi și slabi bazici necesită un consum de reactivi de regenerare mult mai redus decât cei puternici.

După epuizare schimbătorii de ioni sunt aduși în forma ionică inițială prin regenerare.

<u>Aplicații</u>

1. Se consideră reacţia A + B → C + 3 D, care are loc într-un reactor în regim staţionar.



Dacă gradul de transformare al reactantului A este de 90 %, iar excesul de reactant B este de 200 %, să se stabilească:
a) bilanţul total
b) bilanţul parţial pentru fiecare component
c) compoziţia la ieşirea din reactor (%)

a) Bilanţul total

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

Regim staţionar $\pm A = 0$

$I \pm G = E$

$I = x_1 + x_2$

$E = x_3 + x_4 + x_5 + x_6$

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

Se alege x_1 bază.

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

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

Bilanţul 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) Bilanţurile parţiale

A:	B:	C:	D:
I – G = E	I – G = E	+ G = E	+ G = E
$x_1 - \alpha x_1 = x_3$	$x_2 - \alpha x_1 = x_4$	$\alpha x_1 = x_5$	$3 \alpha x_1 = x_6$

c) Compoziţia (%) la ieşirea din reactor

Exces de reactant B de 200 %

$x_2 = x_1 + \frac{200}{100} x_1$

$x_2 = 3 x_1$

Se conferă bazei valoarea 1 kmol.

$x_1 = 1$ kmol

$x_2 = 3 x_1 = 3$ kmoli

$x_3 = x_1 - \alpha x_1 = 1 – 0,9 \cdot 1 = 0,1$ kmoli

$x_4 = x_2 - \alpha x_1 = 3 – 0,9 \cdot 1 = 2,1$ kmoli

$x_5 = \alpha x_1 = 0,9 \cdot 1 = 0,9$ kmoli

$x_6 = 3 \alpha x_1 = 3 \cdot 0,9 \cdot 1 = 2,7$ kmoli

$x_3 + x_4 + x_5 + x_6$.....100 %

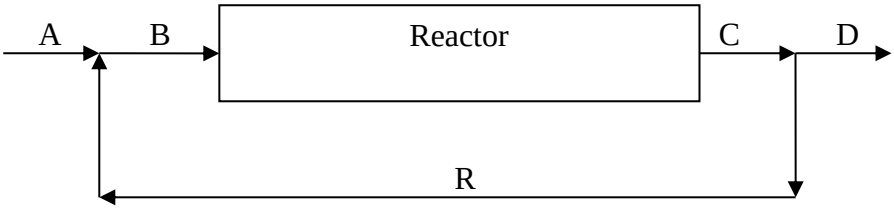
$$\% A = \frac{x_3}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 1,7 \%$$

$$\% B = \frac{x4}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 36,2 \%$$

$$\% C = \frac{x5}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 15,5 \%$$

$$\% D = \frac{x_6}{x_3 + x_4 + x_5 + x_6} \cdot 100 = 46,5 \%$$

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



Răspuns:

A + R = B

B = C

C = D + R

A = D = 1000 t/zi

$B = \frac{D}{\alpha}$

$D = \alpha B$

$R = (1 - \alpha)B$

$A = D$

$B = \frac{1000}{0,2} = 5000$ t/zi

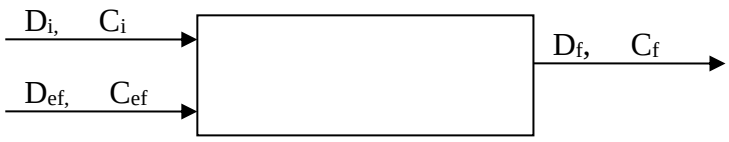
$B = C = 5000$ t/zi

$R = B - A$

$R = 5000 - 1000 = 4000$ t/zi

3. Un obiectiv industrial deversează un efluent rezidual într-un râu al cărui debit este de 10 m^3/s. Efluentul rezidual este deversat cu un debit de 0,1 m^3/s şi conţine ca poluant substanţa organică P a cărei concentraţie medie este de 3000 mg/L. Concentraţia poluantului P în amonte de punctul de deversare lor este de 20 mg/L. Agenţia de Protecţia 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?

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



$D_i = 10\ m^3/s$ $C_i = 20$ mg/L $C_{limită} = 100$ mg/L

$D_{ef} = 0,1\ m^3/s$ $C_{ef} = 3000$ mg/L

Răspuns:

Ecuaţiile de bilanţ de materiale care se pot scrie pentru sistemul considerat sunt:

$D_i + D_{ef} = D_f$

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

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

$500 = 10,1 \cdot C_f$

$C_f = 49,5$ mg/L

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

TRANSFER DE MASĂ

Subiecte teoretice

T1. Precizați care este forța motoare a proceselor de difuziune și ce reprezintă coeficienții de difuziune.
Răspuns: Forța motoare a proceselor de difuziune este diferența de concentrație între componentele unui amestec. Coeficienții de difuziune caracterizează capacitatea unei componente de a migra într-o fază gazoasă, lichidă sau solidă (unitate de măsură în SI – m/s^2).

T2. Definiţi noţiunea de "component uşor volatil" dintr-un amestec binar (A+B), precum şi noţiunea de volatilitate relativă a amestecului respectiv.
Răspuns: Între două substanţe A şi B este considerată mai uşor volatilă substanţa care are presiunea de vapori mai mare la aceeaşi temperatură ($P_A > P_B$) sau are temperatura de fierbere mai mică la aceeaşi presiune ($t_{fA} < t_{fB}$). Raportul între presiunile de vapori ale celor două substanţe reprezintă volatilitatea relativă α; $\alpha > 1$

T3. Definiți noțiunea de alimentare specifică a unei coloane de rectificare.
Răspuns: Alimentarea specifică a unei coloane de rectificare reprezintă cantitatea de materie primă necesară pentru obținerea cantității unitare de distilat (1 kg sau 1 kmol).
Se poate exprima masic (kg materie primă/kg distilat) sau molar (kmol materie primă/kmol distilat).

T4. Scrieţi expresia liniilor de operare ale coloanei de rectificare, precizaţi rolul lor şi definiţi mărimile din aceste relaţii.
Răspuns: 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): $y = \frac{R+F'}{R+1} \cdot x - \frac{F'-1}{R+1} \cdot x_W$

Semnificaţia mărimilor: R - cifra de reflux, x_D, x_W - conţinutul de component uşor volatil din distilat, respectiv, reziduu, F'-alimentare specifică.
Liniile de operare ale coloanei de rectificare reprezintă corelări între concentraţiile componentei uşor volatile din faza de vapori şi faza lichidă, între 2 talere vecine.

T5. Definiți cifra de reflux a unei coloane de rectificare și precizați ce presupune operarea la reflux total.
Răspuns: Cifra de reflux (R) reprezintă debitul de lichid reintrodus în coloană sub formă de reflux extern (L) în raport cu debitul unitar al distilatului (D). Operarea la reflux total a unei coloane de rectificare presupune reintroducerea în coloană, sub formă de reflux, a întregii cantități de lichid (distilat) obținute prin condensarea vaporilor în deflegmator (condensator).

T6. Echilibrul gaz-lichid la absorbţie: enunţaţi legea lui Henry, precizaţi influenţa temperaturii şi a solubilităţii gazelor asupra constantei Henry şi unitatea de măsură pentru aceasta.
Răspuns: Presiunea parţială a unei componente A din faza gazoasă p_A^*, la echilibru cu faza lichidă, este proporţională cu fracţia molară x_A a componentei dizolvate în lichid, factorul de proporţionalitate fiind reprezentat de constanta H_A, numită constanta Henry:

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

Valoarea constantei Henry crește odată cu mărirea temperaturii. Gazele mai puţin solubile au constante Henry cu valoare mai mare. Constanta H se exprimă în unităţi dimensionale de presiune (ex. mmHg, Pa etc).

T7. Definiți procesul de absorbție și dați exemple de 4 tipuri de lichide absorbante.

Răspuns: Absorbția este un proces de separare a uneia sau mai multor componente dintr-un amestec gazos prin dizolvare selectivă într-un lichid absorbant.

Tipuri de lichide absorbante: apa, etanolamine, soluții alcaline (carbonați și bicarbonați de Na și K), glicoli.

T8. Definiţi: **a)** umiditatea relativă a gazelor (φ); **b)** consumul specific de aer al unui uscător teoretic (l).

Răspuns: a) Umiditatea relativă a gazelor (φ) este raportul între presiunea reală a vaporilor $p_{vap.}$ şi presiunea de saturaţie (maximă) $p_{sat.}$ la temperatura considerată.

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

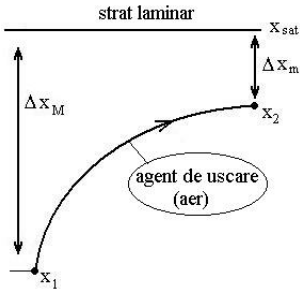
Umiditatea relativă este o mărime adimensională, având valoarea maximă $\varphi = 1$ (100%) când amestecul este saturat cu vapori. Gazele perfect uscate au umiditatea relativă $\varphi = 0$.

b) Consumul specific de aer l pentru un uscător teoretic reprezintă cantitatea de aer necesară pentru a îndepărta 1 kg de umiditate (vapori) din materialul supus uscării. Acesta se determină din variaţia umidităţii absolute la intrarea fazei gazoase în uscător $x_{in.}$ şi ieşirea din uscător x_f :

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

T9. Precizați semnificația potențialului de uscare și exemplificați modalitatea de calcul a acestuia (în cazul exprimării în raport cu umiditatea absolută).

Răspuns: Potențialul de uscare reprezintă aprecierea intensității transferului de căldură și de masă realizat în cazul proceselor de uscare.



Diferenţa maximă de umiditate între material şi agentul de uscare se înregistrează la intrarea agentului cald în zona de uscare: $\Delta x_M = x_{sat.} - x_1$. Potenţialul minim Δx_m corespunde ieşirii agentului din zona de uscare: $\Delta x_m = x_{sat.} - x_2$. În raport cu cele două diferenţe de umiditate se calculează diferenţa medie logaritmică: $\Delta x_{med.} = \dfrac{\Delta x_M - \Delta x_m}{ln \dfrac{\Delta x_M}{\Delta x_m}}$, *kg um./kg gaz*

T10. Definiţi procesul de extracţie şi precizați etapele acestuia pentru varianta extracţiei simple cu contact unic.

Răspuns: Extracţia este un proces de separare a componentelor unui amestec lichid sau solid pe baza diferenţei de solubilitate într-un anumit solvent lichid. În mod obişnuit, procesul decurge în 3 etape:

- amestecarea materiei prime (amestec binar) cu solventul, rezultând amestecul ternar nemiscibil;
- separarea amestecului ternar în extractul (E) şi rafinatul (R). Extractul conţine în proporţie foarte mare solventul şi componentele dizolvate, iar rafinatul conţine componentele nedizolvate şi o mică parte din solvent;
- purificarea fracţiunilor rezultate (E şi R) prin îndepărtarea și recuperarea solventului.

Aplicaţii

A1. Presiunile de vapori ale componentelor pure dintr-un amestec binar ideal sunt: P_1= 920 mmHg şi P_2= 580 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 mmHg.

Răspuns: Fracţiile molare ale celor două componente în faza lichidă se calculează cu relaţiile Raoult-Dalton:

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

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

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

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

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.536$$

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

A2. Într-o coloană de rectificare ce funcţionează la presiunea atmosferică se supune separării un amestec binar. Liniile de funcţionare au ecuaţiile: $y = 0.86 \cdot x + 0.13$ şi $y = 1.32 \cdot x - 0.0065$. Se obţin 85kmol/h distilat. Să se calculeze debitele şi compoziţia fluxurilor de materiale în exprimare molară (R, F', F, W, x_D, x_W).

Răspuns:

Din ecuaţia liniei de operare pentru partea superioară a coloanei se determină valoarea cifrei de reflux R şi concentraţia distilatului x_D, pe baza identificării coeficienţilor ecuaţiilor liniilor de operare:

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

$$\frac{R}{R+1} = 0.86 \quad \Rightarrow R = 6.14$$

$$\frac{x_D}{R+1} = 0.13 \quad \Rightarrow x_D = 0.93.$$

Din ecuaţia liniei de operare pentru partea inferioară a coloanei se determină alimentarea specifică F' şi compoziţia reziduului din blaz x_W:

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

$$\frac{R+F'}{R+1} = 1.32 \quad \Rightarrow F' = 3.28$$

$$\frac{F'-1}{R+1} \cdot x_W = 0.0065 \quad \Rightarrow x_W = 0.02 .$$

Cunoscând valoarea alimentării specifice F' se poate calcula debitul de materie primă F:

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

Din ecuația bilanțului de materiale global (coloană și condensator) se obține debitul de reziduu W:

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

A3. Un amestec gazos conţine 138g vapori de alcool etilic/1m^3 aer, considerând volumul gazului la temperatura de 15˚C şi presiunea 650 mmHg. Calculaţi fracţia molară relativă pentru alcool (kmol EtOH/kmol aer). Volumul molar al gazelor în condiții normale (0˚C și 760mmHg) este V_M^0 = 22.4 m^3/kmol.

Răspuns: Pentru calculul fracţiei molare relative a vaporilor de alcool etilic în aer se determină, în prealabil, cantitățile celor două componente ale sistemului, exprimate în kmol.

- cantitatea de alcool etilic:

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

unde m_A – cantitatea de etanol din amestec (kg), M_A – masa molară a etanolului (kg/kmol);

- cantitatea de aer:

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

unde V_{aer} - volumul de aer (m^3), V_M – volumul molar (m^3/kmol), considerat la t=15˚C şi P= 650 mmHg. Se face corecţia volumului molar pentru condiţiile precizate, ținând cont de valoarea volumului molar în condiții normale:

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

- fracţia molară relativă a alcoolului etilic:

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

A4. Într-o coloană de absorbție se introduce un amestec format din 50 kmol/h aer și 5 kmol/h vapori de acetonă. 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, 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 acetonă.

Răspuns: Concentraţia molară relativă a amestecului gazos, la baza coloanei este:

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

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

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

- concentraţia molară relativă a lichidului de la bază, în condiţii de echilibru:

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

- concentraţia molară relativă a lichidului de la bază în condiţii reale:

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

- concentraţia molară a lichidului de stropire, $X_v = 0$ **;**
- concentraţia molară relativă a lichidului de la vârful coloanei, în condiţii 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 ecuaţia bilanţului de materiale:

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

- 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:

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

A5. Se supun uscării 1300 kg/h material umed de la umiditatea iniţială 40% până la cea finală 6% (exprimate faţă 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}).

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

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

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

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

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

c) Căldura necesară încălzirii aerului în calorifer:

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

AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + OPTIMIZĂRI

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

R: Automatizare a unui proces tehnologic constă în dotarea instalaţiei tehnologice cu anumite echipamente tehnice, în vederea efectuării automate a operaţiei de conducere a procesului în condiţii prestabilite.

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

Orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informaţie se numeşte 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-şi compara continuu starea curentă cu o anumită stare de referinţă cunoscută şi, atunci când constată apariţia unor diferenţe între aceste două stări, emit comenzi adecvate pentru eliminarea abaterilor ivite.

Sistemele în circuit deschis au proprietatea fundamentală de a observa în permanenţă evoluţia perturbaţiilor şi atunci când constată modificări emit comenzi de compensare a efectului perturbaţiilor simultan cu acţiunea 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 şi dinamică a acestuia.

Comportarea statică este caracterizată prin faptul că mărimile de intrare şi de ieşire nu se modifică în timp. Din punct de vedere matematic, comportarea statică este caracterizată prin relaţia e = f(i). Reprezentarea grafică a acestei relaţii constituie caracteristica statică.

Comportarea dinamică caracterizează situaţia în care mărimile de intrare şi de ieşire devin funcţii de timp. Din punct de vedere matematic, comportarea dinamică este caracterizată prin relaţia e(t) = f[i(t)]. Reprezentarea grafică a acestei relaţii constituie caracteristica dinamică.

4. Care este rolul dispozitivului de automatizare? Care sunt elementele sate funcționale de bază?

R: Dispozitivul de automatizare are rolul de a măsura continuu valoarea parametrului reglat, de a compara această valoare cu valoarea de referință și, la sesizarea unei abateri între cele două valori, de a acționa asupra procesului reglat pentru a anula abaterea apărută.

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

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

R: Cele mai frecvent utilizate traductoare de temperatură sunt: termocuplul şi termorezistenţa.

Funcţionarea termocuplului se bazează pe fenomenul termoelectric (efectul Seebeck), respectiv pe variaţia tensiunii termoelectromotoare la bornele sale în funcţie de temperatură.

Principiul de funcţionare al termorezistenţei se bazează pe variaţia rezistenţei electrice a unui conductor sau semiconductor cu variaţia temperaturii.

6. La baza deducerii modelelor matematice analitice ale proceselor chimice stau ecuatiile de bilant a proprietatii (specie moleculara, masa, energie, etc.). Prezentati forma generala a acestor ecuatii.

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 direcţia deplasării nu există nici un fel de amestecare iar pe direcţia 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*, ieşire *y*) $y=a_0+a_1 \cdot u$ *(8.1)*,

pentru setul de date: $(u_1, y'_1),.....,(u_n y'_n)$,

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

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

Coeficientii 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.

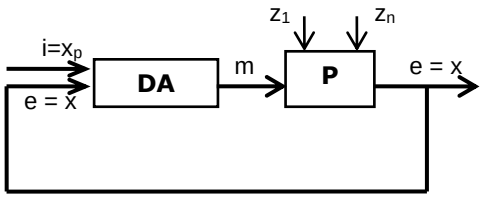
10. Definiti etapele care se parcurg in cazul cautarii optimului pentru o functie scop multivariabila (in cazul metodelor numerice de cautare):

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.

Aplicaţii:

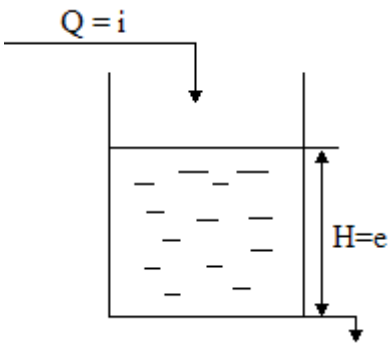
1. Construiţi schema bloc a unui sistem de reglare automată (sistem în circuit închis). Specificaţi semnificaţia notaţiilor folosite.



R:

DA – dispozitiv de automatizare; P – proces; $i=x_p$ – mărime de intrare; valoarea prescrisă a parametrului reglat; e=x – mărimea de ieşire; parametru reglat; m – mărime de execuţie; z_1, …, z_n – mărimi de perturbaţie.

2. Fie vasul cu scurgere liberă redat schematic în figura de mai jos.



Caracterizaţi comportarea la transfer a acestui vas (ecuaţia comportării statice respectiv dinamice) ştiind că:

- vasul cu scurgere liberă are comportarea unui element proporţional de ordinul I, iar caracteristica sa statică este liniară;
- în regim staţionar, 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 creşte de la 5 cm la 27 cm, iar constanta de timp T este de 120 sec.

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

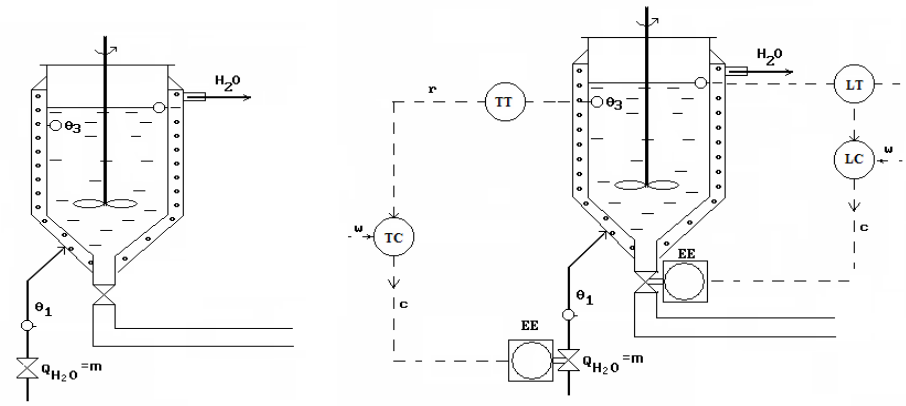
Coeficientul de transfer K se calculează cu relaţia: $K = \frac{\Delta e}{\Delta i} = \frac{32-9{,}4}{27-9} = 1.25\frac{cm}{l/h}$

Ecuaţia comportării statice a vasului cu scurgere liberă este: H = 1.25·Q.

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

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

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



R:

4. Fie un proces cu o intrare *u* si o ieşire *y*, dependenta dintre iesire si intrare fiind de forma: $y = k \cdot e^{a \cdot u}$ (A.4.1). Se dispune de "n" seturi de date: $(u_1, y_1), \ldots, (u_n, y_n)$. Prezentati modul de calcul al coeficientilor "k" si "a" utilizand estimatorul celor mai mici patrate.

R. Prin logaritmare, relaţia (A.4.1) devine liniară. In sistemul rezultat din egalarea cu zero a derivatelor partiale de ordinul I ale expresiei estimatorului celor mai mici patrate, in locul valorilor $\hat{y}_i$ (valorilor măsurate ale iesirii) se introduce $\ln(\hat{y}_i)$: $F(k,a) = \sum_{i=1}^{n} [\ln(y_i) - (\ln(k) + a \cdot u_i)]^2 \overset{!}{=} \min$.

Rezulta sistemul: $\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln(k) \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \ln(y_i) \\ \sum \ln(y_i) \cdot u_i \end{bmatrix}$

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 celalat 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 (definiţii, relaţii de calcul, semnificaţia simbolurilor, unităţi de măsură).

2. Se dă celula de electroliză: (+) $Cu/H_2SO_4(aq)//Na_2SO_4(aq)/Cu$ (-).
Să se scrie reacţiile care au loc în timpul electrolizei la anod şi la catod, precum şi reacţia globală de celulă. Explicaţi de ce ionii Na^+ nu migrează din compartimentul catodic în cel anodic.

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

Compoziţie, regim de lucru	**g/L**
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250-300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	60-80
H_3BO_3	30-40
Agenti de luciu si nivelare: p-Toluen-sulfamidă Cumarină	 2 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. Reacţiile de electrod la extragerea electrochimică a zincului din soluţii acide de electrolit.

5. Principiul rafinării electrolitice a metalelor.

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

7. Operaţii de pregătire a suprafeţei pieselor în galvanotehnică (Clasificarea şi enumerarea operaţiilor).

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

9. La electroliza unei solutii apoase de $ZnSO_4$, la catod are loc depunerea zincului concomitent cu degajarea hidrogenului. La un curent de 200 A, timp de 16 minute si 5 secunde s-a depus o anumită cantitate de zinc si s-au degajat 0,3 moli de hidrogen.
a) Sa se scrie reactiile care au loc la catod;
b) Sa se calculeze cantitatea de zinc depusă la catod, respectiv randamentul de curent pentru depunerea zincului si pentru degajarea hidrogenului. Se dau A_{Zn}=65, A_H=1.

10. Pe o placuta metalica cu suprafata de 1 m^2 se depune prin electroliza un strat de nichel cu grosimea de 10 μm, dintr-o solutie care contine $NiSO_4$. Sa se calculeze timpul necesar depunerii daca electroliza decurge la un curent constant de 400 A. Se consideră randamentul de curent pentru depunerea nichelului 75%. Se dau A_{Ni}=59, ρ_{Ni}=8.9 g/cm^3, F = 96.500 C/mol.

Rezolvări:

Subiectul 1:

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

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

în care: m este masa de substanţă, kg

Q - cantitatea de electricitate, C

k - echivalentul electrochimic, în kg/C.

Legea II: masele de substanţă care se formează sau se transformă la electrozi, la trecerea aceleiaşi cantităţi de electricitate, sunt proporţionale cu echivalenţii lor chimici:

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = ... = \frac{m_n}{E_n} \qquad (2)$$

în care: $m_{1, 2, ..., n}$ sunt masele de substanţă, kg

$E_{1, 2, ..., n}$ - echivalenţii chimici respectivi.

Expresia matematică uzuală a legilor electrolizei:

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

F - numărul lui Faraday, C/mol

A - masa atomică a metalului, kg/mol

Pentru a putea ţine cont de abaterile aparente de la legile electrolizei, în cazul în care au loc reacţii paralele, s-a introdus noţiunea de randament de curent**.** Prin definiţie, randamentul de curent reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate teoretic necesară Q_i şi cantitatea de electricitate practic folosită Q_p pentru a obţine sau a transforma pe electrod aceeaşi cantitate de substanţă:

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

Randamentul de curent se mai poate exprima şi ca raportul dintre cantitatea de substanţă practic formată sau transformată la electrozi m_p şi cantitatea de substanţă m_i care s-ar forma sau transforma la electrozi la trecerea aceleeaşi cantităţi de electricitate:

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

Pentru a exprima randamentul de curent în procente, rapoatele din relaţiile (4) şi (5) se înmulţesc cu 100.

Subiectul 2:

Reacţii de electrod:

A(+): $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

C (-): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Reacţia globală:

$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$$

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 ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), este componenta principală a băii de nichelare Watts (sursa de Ni^{2+}) şi are rolul de a asigura o concentraţie corespunzătoare de ioni de nichel în compoziţia electrolitului.

Clorura de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), prin prezenţa ionilor de Cl^-, are rolul de a evita procesul de pasivare a anozilor de nichel, chiar şi la densităţi de curent mari.

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

Agenţii de luciu şi nivelare: au rol favorabil atât pentru obţinerea unor depuneri microcristaline compacte, netede şi lucioase, evitând introducerea unei etape ulterioare de lustruire mecanică în pracesul tehnologic de galvanizare, cât şi pentru evitarea unor depuneri spongioase sau pulverulente şi uniformizarea proeminenţelor. Agenţii de luciu (p-toluen-sulfamidă) şi nivelare (cumarina) acţionează prin adsobţie pe suprafaţa metalului, efectul de nivelare este mai intens pe micro-vârfuri decât în micro-cavităţi.

Procesul de depunere catodică a nichelului are loc concomitent cu degajarea hidrogenului, din această cauză pot apărea depuneri sub formă de "pitting" (suprafaţă poroasă). Agenţii anti-pitting sunt substanţe tensioactive (lauril-sulfatul de sodiu) şi au rolul de a evita acest efect al degajarii hidrogenului.

Procesul catodic care afectează randamentul de curent:

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

$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ (reacţie principală)

– procesul care afectează randamentul de curent

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (reacţie secundară)

Randamentul de curent pentru depunerea nichelului creşte cu creşterea densităţii de curent, cu creşterea temperaturii şi cu creşterea concentraţiei de sulfat de nichel. Randamentul de curent in condiţii optime ajunge la 90-95%.

Subiectul 4:

Reacţiile de electrod la extragerea electrochimică a zincului din soluţii acide de electrolit:

La catod:

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (extragerea zincului)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (degajarea hidrogenului)

La anod:

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Subiectul 5:

Principiul rafinării electrolitice a metalelor este următorul: prin polarizarea anodică a metalului care trebuie purificat, acesta trece în soluţie, împreună cu metalele mai electronegative. Mai pot trece în soluţie şi unele metale mai electropozitive, a căror potenţial 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 obţinerii acestora în stare pură, permite recuperarea unor impurităţi valoroase, în

special a metalelor nobile, prin prelucrarea namolului anodic. Rafinarea electrochimică a metalelor este practicată pentru o serie de metale cum sunt: cupru, argint, aur, nichel, plumb.

Subiectul 6:

Moduri de conectare electrică a electrozilor în reactoarele electrochimice.

În funcţie de modul de conectare la bornele sursei de tensiune se disting două tipuri de electrozi: mopolari şi bipolari.

Electrozii monopolari (figura 1) funcţionează pe amblele feţe fie în calitate de anod, fie în calitate de catod, adică au o singură polaritate. Toţi electrozii de aceeaşi polaritate se leagă la aceeaşi bornă asursei 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 intensităţilor care traversează electrozii de aceeaşi polaritate.

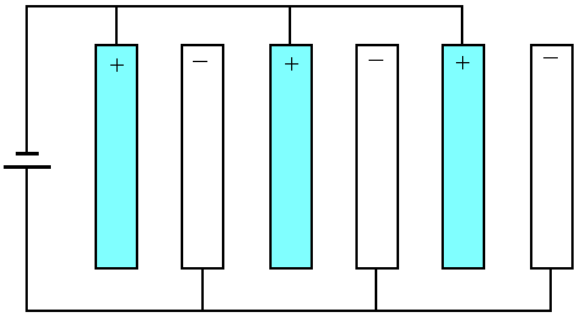


Fig. 1 Electrozii monopolari

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 toţi electrozii, iar intensitatea curentului care traversează celula este egală cu intensitatea curentului care traversează fiecare electrod în parte, adică electrozii sunt conectaţi în serie.

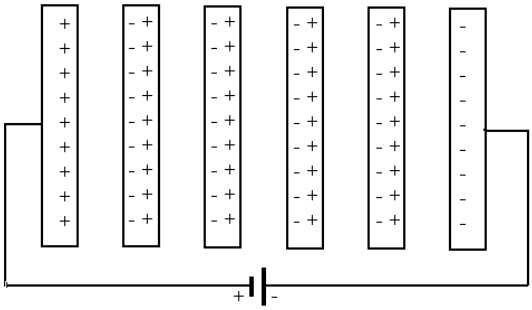


Fig. 2 Electrozii bipolari

Subiectul 7:

Operaţii de pregătire a suprafeţei pieselor în galvanotehnică.

Pregătirea suprafeţelor metalice înaintea galvanizării este necesară pentru asigurarea unei aderenţe cât mai bune a stratului de metal depus de suport. Aderenţa depunerilor este determinată de gradul de îndepărtare a impurităţilor de pe suprafaţa suportului. Dupa natura lor impurităţile de pe suprafaţa pieselor supuse acoperirilor gavanice sunt de trei tipuri:

- oxizi şi săruri metalice;
- uleiuri, grăsimi sau alte substanţe organice;
- incluziuni mecanice.

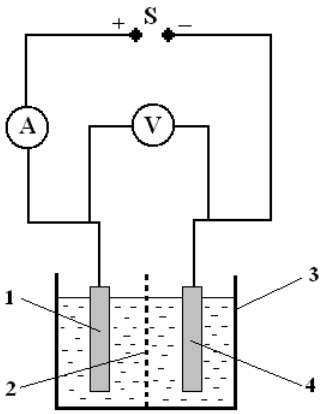
Pregătirea suprafeţelor se poate face în trei moduri:

-prelucrare mecanică
-prelucrare chimică
-prelucrare electrochimică
- Prelucrare mecanică:
    -şlefuire;
    - lustruire;
    - periere;
    - sablare.
- Prelucrarea chimică:
    - Degresare chimică
        - cu soluţii alcaline;
        - cu solvenţi organici;
    - Decapare;
    - Lustruire chimică.
- Prelucrarea chimică şi 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 conectaţi la o sursă exterioară de tensiune S (continuă), prin intermediul unor conductori metalici. Pentru măsurarea curentului care traversează reactorul electrochimic se foloseşte un ampermetru, iar pentru măsurarea tensiunii aplicate la electrozi se foloseşte 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 funcţionării unui electrolizor este posibilă destul de rar îndepartarea produşilor de reacţie, astfel încât aceştia se acumulează în electrolit în vecinătatea electrozilor, de unde se poate realiza un transfer de masă spre contraelectrod. Pentru a evita reacţiile secundare care provoacă micşorarea randamentului de curent, spaţiile electrodice se separă cu ajutorul membranelor sau a diafragmelor.

Subiectul 9:

a) Reactiile care au loc la catod sunt :

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (extragerea zincului)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (degajarea hidrogenului)

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

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

$Q_{total} = Q_{Zn} + Q_{H_2}$

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:

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{z \cdot F} \cdot Q_{H_2}$$

Din aceasta relaţie 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 relaţia:

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

Subiectul 10:

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

Se fac următoarele notaţii:

S-suprafaţa electrodului; S=1 m^2 = $1 \cdot 10^4$ cm^2

δ-grosimea stratului de nichel depus; δ =10 μm =$10 \cdot 10^{-4}$ cm

Volumul de nichel depus are expresia:

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

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

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

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 relaţia:

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

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:

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

PROTECŢIA MEDIULUI

1. **Definiţi mediul înconjurător.**

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

2. **În ce constă poluarea mediului?**

Poluarea mediului constă în acele acţiuni care pot produce ruperea echilibrului ecologic sau pot dăuna sănătăţii, liniştii şi stării de confort a oamenilor ori pot provoca pagube economiei naţionale prin modificarea calităţii factorilor naturali sau celor creaţi prin activităţi umane.

3. **În ce constă protecţia mediului?**

Protecţia mediului are ca scop păstrarea echilibrului ecologic, menţinerea şi ameliorarea calităţii factorilor de mediu naturali. naturale, asigurarea unor condiţii de muncă şi viaţă tot mai bune generaţiilor.

4. **În ce constă poluarea mediului şi ce este un poluant ?**

Poluarea mediului constă în acele acţiuni care pot produce ruperea echilibrului ecologic, sau pot dăuna sănătăţii. Un poluant reprezintă orice substanţă solidă, lichidă, gazoasă sau sub formă de energie care, introdusă în mediu, modifică echilibrul constituienţilor acestuia.

5. **Enumeraţi surse naturale şi antropice de poluare a mediului.**

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

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

6. **Daţi exemple de factori care influenţează dispersia poluanţilor în atmosferă.**

Factorii care influenţează dispersia poluanţilor în atmosferă sunt : vântul, calmul atmosferic, turbulenţa aerului, umiditatea aerului, temperatura, coşurile industriale.

7. **Ce reprezintă autopurificarea?**

Poluarea apei suferă o reducere substanţială faţă de valoarea sa iniţial datorită capacităţii sale de autopurificare, aceasta constând în:

- diluţia poluanţilor în masa apei şi în scăderea concentraţiei lor,
- depunerea substanţelor insolubile,
- degradarea substanţelor organice şi transformarea lor prin procese biochimice cu ajutorul microorganismelor din apă.
- reacţii fizico-chimice care au loc între diferitele substanţe poluante sau între acestea şi cele care fac parte din compoziţia naturală a apei ca: oxidări, reduceri, precipitări, adsorbţii, absorbţii etc.

Toate acestea determinând scăderea concentraţiei poluanţilor.

8. **Enumeraţi câteva aspecte care conduc la alegerea metodelor de depoluare.**

Prezentarea metodelor de depoluare trebuie să vizeze acele aspecte care conduc la alegerea metodelor de depoluare (la realizarea scopului). Aceste aspecte sunt:

a. cunoaşterea principiilor fizico-chimice care stau la baza metodei
b. modul de realizare practic
c. domenii de aplicare şi pentru ce tipuri de poluanţi
d. avantaje şi dezavantaje
e. factori limitativi privind performanţa
f. interferenţa cu alte tehnologii (alte tehnologii ce pot realiza acelaşi lucru)
g. criterii de proiectare şi parametri de funcţionare
h. reziduuri generate şi rezolvarea lor

i. costul unitar (specific)
j. exemple de aplicare

9. Daţi exemple de tipuri de poluare a solului (5 exemple).

a. poluarea prin excavare la zi
b. poluarea prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de deşeuri
c. poluarea cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, acizi, baze, săruriu) provenite din industrie
d. poluarea cu substanţe purtate de aer
e. poluarea cu materii radioactive
f. poluarea cu deşeuri şi reziduuri organice din industria alimentară uşoară
g. poluarea cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestieră
h. poluarea cu dejecţii animale
i. poluarea prin eroziune şi alunecare
j. poluarea prin sărăturare
k. poluarea prin acidifiere
l. poluarea prin exces de apă
m. poluarea prin esces sau carenţe de elemente nutritive
n. poluarea prin compactare sau formare de crustă
o. poluarea prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
p. poluarea cu pesticide
q. poluarea cu agenţi patogeni contaminanţi

10. Care sunt principiile care stau la baza gestionării deşeurilor?

a. principiul protecţiei resurselor primare
b. principiul măsurilor preliminare corelat cu principiul utilizării BAT (Best Available Technology – cele mai bune tehnologii)
c. principiul prevenirii
d. principiul poluatorul plăteşte corelat cu principiul responsabilităţii producătorului şi cel al responsabilităţii utilizitatorului
e. principiul substituţiei
f. principiul proximităţii corelat cu principiul autonomiei
g. principiul subsidiarităţii
h. principiul integrării

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
Reactore 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→B (ordinul 1, viteza de reactie avand forma $v_R= k\cdot C_A$). Prezentati bilantul 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 [kmol/m^3*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 [m3/s]), C_{A0}, CA – 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 experimentala de determinare a distributiei duratelor de stationare.

R.:
Metoda experimentala 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.Prezentati etapele de desfasurare a unei sarje intr-un reactor discontinuu.
R.: Desfasurarea unei sarje intr-un reactor discontinuu poate fi divizata in cinci etape:
Incarcarea reactivilor
Aducerea la conditiile cerute de presiuune si temperatura a amestecului de reactie
Desfasurarea reactiei
Reintoarcerea la conditii normale de temperatura si presiune
Golirea si curatirea reactorului
6. Precizati carateristicile regimurilor termice in care pot fi operate reactoarele.

R.: Regimuri termice de operare a reactoarelor:

regim izoterm – în acest caz trebuie să se menţina temperatura constantă în reactor prin preluarea/cedarea de caldura (in timp, pentru reactoarele discontinui, in lungul reractorului pentru reactoarele tubulare operate in regim stationar).
regim adiabat – nu există schimb de căldură cu exteriorul – acest regim se aplică la unele reacţii (slab si moderat) exoterme, căldura astfel degajată fiind folosită la ridicarea temperaturii de reacţie.
regim neizoterm-neadiabat – în acest caz căldura transferată este diferită de zero, iar pe de altă parte nu se urmăreşte să se menţină o temperatură constantă în reactor. De obicei se caută ca evoluţia temperaturii în reactor (in timp sau/si spatiu) să satisfacă un anumit criteriu de optimizare.
7. Prezentati principalele categorii de modele dezvoltate pentru descrierea desfasurarii proceselor catalitice in strat fix.

R.:
modele pseudo-omogene:
nu iau in considerare existenta gradientilor de concentratie si temperatura intre fazele gazoasa si solida, stratul este considerat un mediu izotrop;
ecuatiile de conservare au forma celor de la reactoarele omogene, fapt ce corespunde situatiei fizice in care intreaga suprafata interna a particulei de catalizator ar fi expusa conditiilor de concentratie si temperatura din faza gazoasa. In cazul in care acest lucru nu corespunde realitatii, pentru imbunatatirea adecvantei modelului se foloseste factorul de eficacitate
modele heterogene:
iau in considerare existenta gradientilor de concentratie si temperatura intre faze, permitand calculul profilelor de concentratie si temperatura in ambele faze, gazoasa si solida;
ecuatiile de conservare in directie axiala (uneori si radiala!) se dezvolta distinct pentru fiecare faza, in cazul solidului putandu-se avea in vedere si profilele in interiorul particulei de catalizator (in acest ultim caz nu se mai foloseste factorul de eficacitate).
8. Prezentati modul de calcul al coeficientului de difuziune efectiva in cazul catalizatorilor porosi:
R: Coeficientul de difuziune efectiva descrie procesul de difuziune al reactantilor si al produsilor de reactie prin porii particulei de catalizator.

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

In relatia de mai sus:
- D_A este coeficientul de difuziune moleculara;
- ε_p este porozitatea particulei - raportul dintre volumul spatiului gol si volumul total al particulei de catalizator;
- $\bar{\tau}$ este tortuozitatea, raportul dintre distanta pe care o molecula trebuie sa o parcurga intre doua puncte si distanta cea mai scurta dintre cele doua puncte;
9. Prezentati expresia generala a vitezei etapelor de suprafata (adsorbtie, reactie, desorbtie) in cazul catalizatorilor porosi.

R:
Forma generala:

$$v_{RA} = \frac{(factor \quad cinetic)\cdot\begin{pmatrix} potential_de_desf. & a_procesului \\ proportional_cu_departarea & de_echilibru \end{pmatrix}}{(termen_de_adsorbtie)^n}$$

10. Absorbtie insotita de reactie chimica: precizati efectele reactiei chimice in faza lichida asupra vitezei globale de desfasurare a procesului.
R:
În cazul unei reacţii chimice în fază lichidă se disting două efecte: consumarea unui component printr-o reacţie chimică duce la scăderea concentraţiei sale din miezul lichidului. În cazul desorbţiei, reacţia chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit mărindu-i concentraţia în lichid. În ambele cazuri, desfăşurarea reacţiei chimice duce la mărirea forţei motrice de desfăşurare a procesului. Un al doilea efect se refera la mărirea coeficientului de transfer de masă raportat la faza lichidă, amplificarea putand 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—> produsi 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) $X_A = \frac{6-1}{6} = 0{,}833$ (83,3%), $\eta_{P/A} = \frac{4}{6} = 0{,}666$ (66,6%), $\sigma_{P/A} = \frac{4}{6-1} = 0{,}800$ (80%)
sau: $\eta_{P/A}$= 0,833*0,80=0,666 (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 imparirea concentatiei la un moment dat prin valoarea saltului C_0: F(t)= $\frac{C}{C_0}$. Se constata ca dupa un timp suficient de mare valorile concentratiei trasorului raman constante, rezulta ca: C_0=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. Reacţia în fază gazoasă A <=> P + R are loc in prezenta unui inert în condiţii izoterme la 790 ^oC şi 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 molara 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
Iniţial	1	0	0	1	2
Echilibru	1 - x_e	x_e	x_e	1	2 + x_e

In consecinta, la echilibru:

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

Avand in vedere valorile numerice mentionate mai sus, conversia la echilibru rezulta prin rezolvarea urmatoarei ecuatii 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/m^3 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 molara 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 finala X_{Af}=0.01, se obtine (ecuatia 14):

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

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

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\mathbf{k}_1} \mathbf{B} \xrightarrow{\mathbf{k}_2} \mathbf{C}$$

Reactiile sunt reactii 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} şi ΔH_{R2}.

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 relaţiile de mai sus:

k_1, k_2 = constantele de viteză de reacţie;

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:

$$\mathbf{r_A} = -\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{C_A}$$

$$\mathbf{r_B} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{C_A} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{C_B}$$

$$\mathbf{r_C} = \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{C_B}$$

Având în vedere regimul staţionar, deci absenţa acumulării, şi expresiile consumului/productiei din fiecare component, se obtine (h – coordonata axiala):

$$\frac{\mathbf{dC_A}}{\mathbf{dh}} = \frac{1}{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{r_A}$$

$$\frac{\mathbf{dC_B}}{\mathbf{dh}} = \frac{1}{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{r_B}$$

$$\frac{\mathbf{dC_C}}{\mathbf{dh}} = \frac{1}{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{r_C}$$

In ceea ce priveşte modificarea temperaturii, dacă se consideră că reactorul nu efectueaza schimb de caldură cu exteriorul (regim adiabat), din ecuaţia se obţine :

$$\frac{dT}{dh} = \frac{v_{R1}}{w \cdot \rho \cdot c_S}(-\Delta H_{R1}) + \frac{v_{R2}}{w \cdot \rho \cdot c_S}(-\Delta H_{R2})$$

unde ΔH_{R1} şi ΔH_{R2} sunt entalpiile de reacţie (kJ/kmol).

Avand in vedere cinetica se obtine:

$$\frac{dT}{dh} = \frac{k_1 \cdot C_A}{w \cdot \rho \cdot c_S}\left(-\Delta H_{R1}\right) + \frac{k_2 \cdot C_B}{w \cdot \rho \cdot c_S}\left(-\Delta H_{R2}\right)$$

Profilul compoziţiei şi al temperaturii în lungul axei se obţine prin integrarea simultană a ecuaţiilor de mai sus (derivatele pentru concentratii si temperatura), pornind de la condiţiile iniţiale (h=0, reactantii nu sunt prezenti la intrarea in reactor) : $C_A(0)=C_{A0}$, $C_B(0)=0$, $C_C(0)=0$ si $T(0)=T_0$.

TEHNOLOGIA SUBSTANŢELOR ANORGANICE

1. **Clasificarea proceselor chimice în funcție de natura fazelor participante:**
   - Procese gaz-lichid (G-L)
   - Procese gaz-solid (G-S)
   - Procese gaz-solid catalitice (G-G/S)
   - Procese lichid-lichid (L-L)
   - Procese lichid-solid (L-S)
   - Procese solid-solid)

2. **Etapele procedeului tehnologic de fabricare a acidului sulfuric**

Procesul tehnologic de fabricare a acidului sulfuric presupune parcurgerea următoarelor etape:
   - Prelucrarea materiilor prime;
   - Obţinerea gazelor cu conţinut de dioxid de sulf;
   - Purificarea uscată şi umedă a gazelor cu conţinut de dioxid de sulf;
   - Oxidarea catalitică a dioxidului de sulf;
   - Absorbţia trioxidului de sulf;
   - Purificarea gazelor sulfuroase reziduale.

3. **Definiţi etapele procesului de ardere a piritelor conform modelului cu miez nereacţionat, aplicat în studiul cineticii acestui proces**

Reacţia de ardere a piritei în atmosferă oxidantă este:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

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

• Difuzia reactantului gazos (O_2) prin filmul de gaz cvasistaţionar, care înconjoară particula, spre suprafaţa acesteia;
• Difuzia reactantului gazos (O_2) prin stratul de cenuşă către suprafaţa miezului nereacţionat;
• Recţia chimică a oxigenului cu sulfura;
• Difuzia produsului de reacţie gazos (SO2) prin cenuşă către suprafaţa exterioară a particulei;
• Difuzia SO2 de la suprafaţa exterioară a particulei prin filmul gazos către masa principală a fluidului.

4. **Compoziţia catalizatorilor utilizaţi 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;
- activatori: sulfaţi ai metalelor alcaline (K_2SO_4sau Cs_2SO_4);
- activatori suplimentari: CaO, BaO, MgO;
- stabilizatori ai masei active: P_2O_5, B_2O_3;
- stabilizatori termici: Al_2O_3.

Suporturile catalizatorilor folosiţi în procesul de conversie a dioxidului de sulf sunt pe bază de materiale aluminosilicatice, cu conţinut redus de Al_2O_3.

5. **Etapele procedeului tehnologic de obtinere a carbonatului de sodiu**

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

- Obţinerea soluţiei saturate de clorură de sodiu
- Purificarea soluţiei de clorură de sodiu
- Absorbţia amoniacului în soluţia saturată de clorură de sodiu
- Carbonatarea şi cristalizarea dicarbonatului de sodiu
- Filtrarea şi spălarea cristalelor de dicarbonat de sodiu
- Descompunerea termică a dicarbonatului de sodiu
- Regenerarea amoniacului
- Descompunerea termică a calcarului

6. **Prezentaţi reacţiile care au loc în procesul de regenerare a amoniacului:**

Eliminarea amoniacului din soluţiile conţinând dicarbonat şi carbonat de amoniu se realizează prin încălzire cu abur, când au loc reacţiile endoterme:

$$2NH_4HCO_{3(l)} \leftrightarrow (NH_4)_2CO_{3(l)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (1)$$

$$(NH_4)_2CO_{3(l)} \leftrightarrow 2NH_{3(l)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (2)$$

Regenerarea amoniacului legat are loc conform reacţiei:

$$2NH_4Cl_{(l)} + Ca(OH)_{2(l)} \leftrightarrow CaCl_{2(l)} + 2NH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

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 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.

10. Etapele procesului de obținere a azotatului de amoniu

- Preincalzirea reactantilor (acid azotic si amoniac);
- Neutralizarea acidului azotic cu amoniac;
- Evaporarea si concentrarea solutiei de azotat de amoniu;
- Granularea topiturii de azotat de amoniu;
- Racirea granulelor de azotat de amoniu;
- Conditionarea granulelor de azotat de amoniu;
- Ambalarea produsului finit.

TEHNOLOGII DE EPURARE A APELOR UZATE

1. **Clasificarea apelor uzate**:
   a. **ape uzate urbane** - ape uzate menajere sau amestec de ape uzate menajere cu ape uzate industriale şi/sau ape meteorice;
   b. **ape uzate menajere** - ape uzate provenite din gospodării şi servicii, care rezultă de regulă din metabolismul uman şi din activităţile menajere;
   c. **ape uzate industriale** - orice fel de ape uzate ce se evacuează din incintele în care se desfăşoară activităţi industriale şi/sau comerciale, altele decât apele uzate menajere şi apele meteorice.

2. **Epurare primară** - epurarea apelor uzate printr-un procedeu fizic şi/sau chimic, care implică decantarea materiilor în suspensie sau prin alte procedee în care CBO_5 al apelor uzate este redus cu cel puţin 20%, iar materiile în suspensie cu cel puţin 50%.

3. **Epurare secundară** - epurarea apelor uzate printr-un procedeu biologic cu decantare secundară sau printr-un alt procedeu, care permite respectarea condiţiilor prevăzute în normativele specifice.

4. **Epurare corespunzătoare** - epurarea apelor uzate prin orice procedeu şi/sau sistem prin care la evacuare caracteristicile apelor uzate respectă condiţiile de calitate prevăzute în în avizele şi autorizaţiile de gospodărire a apelor în vigoare.

5. **Locuitor echivalent (l.e.)** - încărcarea organică biodegradabilă având un consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5) de 60 g O_2/zi.

6. **Caracteristici de calitate a apei uzate urbane**
   Prin caracterizarea apelor uzate se înţelege determinarea parametrilor calitativi (indicatori de calitate) cu referire la:
   a. **indicatori fizici** (temperatura, culoare, miros, materii în suspensie, turbiditatea);
   b. **indicatori chimici**-generali, specifici, toxici și foarte toxici ;
   c. **indicatori biologici**-grad de saprobitate (bacterii, protozoare, alge) .

7. **Indicatori chimici de calitate a apei uzate urbane**
   a. **Indicatori chimici generali:** materii totale în suspensie, cloruri, sulfaţi, sodiu, potasiu, calciu, magneziu, azotaţi, amoniu, azot total, azotiţi, CBO_5, CCO-Cr, fosfaţi, fosfor total, mangan, aluminiu, fier total ionic, substanţe extractibile în eter de petrol şi substanţe petroliere, detergenţi sintetici anionici, reziduu filtrabil uscat la 105˚C;
   b. **Indicatori chimici specifici:** sulfiţi, fluoruri, fenoli antrenabili cu vapori de apă, nichel, crom, amoniac, bariu, sulfuri şi hidrogen sulfurat;
   c. **Indicatori chimici toxici şi foarte toxici:** arsen, cianuri, mercur, cadmiu, plumb, argint, crom (VI), cupru, molibden, clor rezidual liber, substanţe cancerigene (benzopirenul şi compuşii lui, nitroderivaţii etc), hidrocarburi aromatice policiclice (HAP), pesticide-erbicide, 14 triazine.

8. **Grad de epurare necesar (GE)** reprezintă procentul de reducere, ca urmare a epurării, a unei părţi din elementele poluante de natură fizică, chimică şi biologică din apele uzate, astfel încât, partea rămasă în apa epurată să reprezinte valoarea limită admisibilă.

   $$GE = \frac{Ci - Cf}{Ci} x100 \ (\%)$$

în care: Ci – reprezintă valoarea concentraţiei iniţiale a indicatorului fizic, chimic din apele uzate, pentru care se determină gradul de epurare, (mg/L); Cf - reprezintă valoarea concentraţiei finale a aceluiaşi indicator după epurarea apei uzate, (mg/L).

9. **Gradul (raportul) de diluție (d)** se exprimă prin:

$$d = \frac{Q}{q}$$

în care: Q-debitul emisarului/receptorului, (m3/s); q-debitul maxim zilnic ape uzate, (m3/s).
Într-o secţiune intermediară de la punctul de deversare până la secţiunea de amestecare complete, raportul de diluţie real va fi exprimat prin relaţia:

$$d = a\frac{Q}{q}$$

în care: a-coeficientul de amestecare corespunzător secţiunii considerate a cărei valori poate varia între 0,7÷ 0,9.

10. **Gradul de biodegradabilitatea apei uzate** se stabilește pe baza raportului **CBO_5/CCO-Cr (criteriul Symons).**

a. CBO_5/CCO-Cr = 0,5…1,0 apa uzată este biodegradabila;
b. CBO_5/CCO-Cr = 0,1…0,2 apa uzată este dificil de epurat biologic sau conţine substanţe toxice;
c. CBO_5/CCO-Cr = 0,2…0,5 se impune adaptarea populaţiei bacteriene la compoziţia şi concentraţia apei uzate.