Cuprins

MATEMATICĂ 2

FIZICĂ ȘI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ 8

UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN S.I. 14

CHIMIE ANALITICĂ 15

CHIMIE FIZICĂ 234

CHIMIE ORGANICĂ 29

MICROBIOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE 334

CHIMIA ALIMENTELOR 388

OPERAȚII UNITARE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ 444

AUTOMATIZĂRI ȘI OPTIMIZĂRI ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ 500

UTILAJE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ 544

METODE CROMATOGRAFICE ȘI SPECTROSCOPICE 57

TEHNOLOGII GENERALE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ 611

BIOTEHNOLOGII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ 69

CONTROL SANITAR-VETERINAR ȘI CONTROL FITOSANITAR 722

MATEMATICĂ

Subiectul nr. 1

Enunț: 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 $x_0 = 0$.

Rezolvare:

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 nr. 2

Enunț: 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 $f(x, y) = e^{x - y^2}$.

Rezolvare:

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, $\frac{\partial f}{\partial y} = -2ye^{x-y^2}$.

<u>Subiectul nr. 3</u>

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

Rezolvare:

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

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

<u>Subiectul nr. 4</u>

Enunț: Menţionaţi modul de determinare al extremelor unei funcţii de 2 variabile, derivabilă parţial.

Rezolvare:

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

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

<u>Subiectul nr. 5</u>

Enunţ: 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).

Rezolvare:

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

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

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

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

<u>Subiectul nr. 6</u>

Enunţ: 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.

Rezolvare:

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

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

<u>Subiectul nr. 7</u>

Enunţ: 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** $A(c, f(c))$.

Rezolvare:

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

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

<u>Subiectul nr. 8</u>

Enunţ: 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).**

Rezolvare:

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> $M_g=\sqrt[n]{x_1x_2...x_n}$ 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 $M_p=\frac{p_1x_1+p_2x_2+\Lambda+p_nx_n}{p_1+p_2+\Lambda\ p_n}$, (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 $M_p=\sum_{i=1}^{n} p_ix_i$.

Subiectul nr. 9

Enunț: Definiţi noţiunea de procent. Calculaţi 2,5% din 1,6.

Rezolvare:

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 nr. 10

Enunț: Scrieţi formulele fundamentale ale logaritmului natural. Calculaţi expresia

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

Rezolvare:

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

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

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

Aplicaţie nr. 1

Enunț: 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.

Rezolvare:

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:

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

<u>Aplicaţie nr. 2</u>

Enunţ: 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.

Rezolvare:

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

$$d^2 f(h) = f''_{x^2} \cdot h_1^2 + f''_{y^2} \cdot h_2^2 + f''_{z^2} \cdot h_3^2 + 2f''_{xy} \cdot h_1h_2 + 2f''_{xz} \cdot h_1h_3 + 2f''_{yz} \cdot h_2h_3.$$

Obţinem

$$d^2 f(h) = 2x \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + (2z - 4) \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2h_3.$$

Deci, $d_A{}^2 f(h) = 2 \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + 2 \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2h_3 = 2 \cdot h_1^2 + 2(h_2 - h_3)^2 > 0$ pentru orice $h = (h_1, h_2, h_3) \neq (0,0,0)$. Deci A este punct de minim local.

Analog, $d_B{}^2 f(h) = -2 \cdot h_1^2 + 2 \cdot h_2^2 + 2 \cdot h_3^2 - 4 \cdot h_2h_3$ care este nedefinită deoarece $d_B{}^2 f(h_1,0,0) = -2 \cdot h_1^2 \le 0$ şi $d_B{}^2 f(0,h_2,0) = 2h_2^2 \ge 0$. Prin urmare, B este un punct şa.

FIZICĂ ŞI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ

Subiectul nr. 1

Principiul al doilea al dinamicii.

Răspuns:

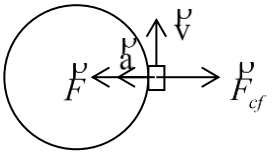
Acceleraţia imprimată unui corp de masă dată este direct proporţională cu forţa care acţionează asupra corpului şi invers proporţională cu masa corpului.

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

unde mărimile au următoarea semnificaţie: m este masa corpului [kg], $\vec{a}$ este acceleraţia [m/s^2], $\vec{F}$ este rezultanta tuturor forţelor ce acţionează asupra corpului [N].

În cazul mişcării circulare uniforme, modulul vitezei tangenţiale (v) se păstrează constant iar acceleraţia modifică direcţia vitezei. În acest caz, principiul al doilea al dinamicii se exprimă prin relaţia:

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



unde F – reprezintă modulul forţei centripete [N], a – modulul acceleraţiei [m/s^2], v – modulul vitezei tangenţiale la traiectoria circulară [m/s], R – raza cercului pe care se deplasează corpul [m].

Vectorul forţă şi vectorul acceleraţie au direcţia razei cercului şi sensul spre centrul cercului de rotaţie.

Forţa centrifugă (F_{cf}) este egală în modul cu F, are direcţia razei cercului şi sensul spre exteriorul cercului de rotaţie.

Subiectul nr. 2

Legea lui Arhimede

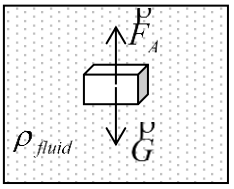
Răspuns:

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

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

unde mărimile au semnificaţia: F_A – forţa arhimedică [N], ρ_{fluid} - densitatea fluidului [kg/m^3], V - volumul de fluid dezlocuit de corp [m^3], g - acceleraţia gravitaţională ($g \cong 9.81$ m/s^2)

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



Dacă forţa arhimedică este mai mare decât greutatea corpului, atunci corpul se deplasează în sus sub acţiunea forţei ascensionale $F_{asc} = F_A - G$, până când $F_A = G$ (*condiţia 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:

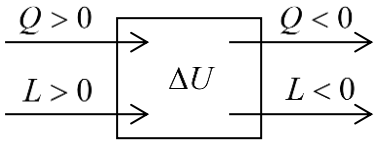
Variaţia energiei interne a unui sistem termodinamic este egală cu energia schimbată de acesta cu exteriorul sub formă de lucru mecanic şi căldură.

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

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.

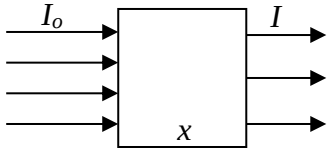
Subiectul nr. 5

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.

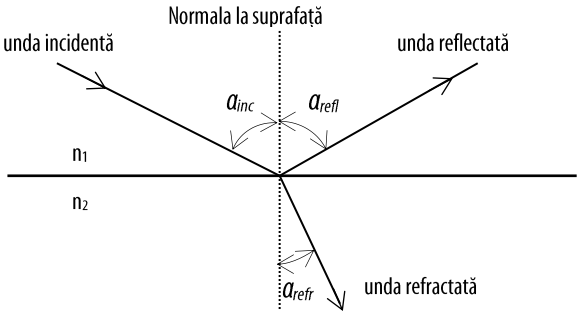
Subiectul nr. 6

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 $\alpha_{refr} = 90^{\circ}$. Pentru unghiuri de incidenţă mai mari decât $\alpha_{\lim}$, refracţia nu se mai produce şi apare fenomenul de *reflexie totală*.

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

Subiectul nr. 7

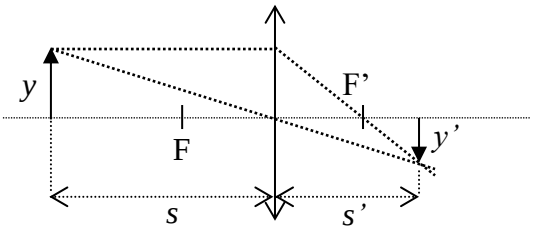
Lentila optică

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:

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

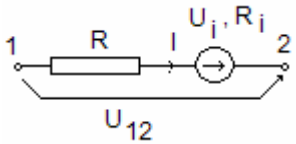
se numeşte *raportul de transformare* al transformatorului.

Subiectul nr. 9

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:

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

Subiectul nr. 10

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 rezişţentele 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.

UNITĂȚI DE MĂSURĂ ÎN S.I.

Nr. crt.	Denumirea mărimii	Unitatea de măsură	Submultipli ai unității de măsură	Multipli ai unității de măsură	Unități practice
1	Masa	[kg] - kilogram	1 kg = 10 hg =10^2 dag =10^3 g = =10^4 dg=10^5 cg=10^6 mg=10^9 μg	1 kg =10^{-2} q =10^{-3} t 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=10^3mA=10^6μA=10^9nA=10^{12}pA	1A = 10^{-3} kA = 10^{-6} MA	
6	Intensitatea luminoasă	[cd] – candela			
7	Cantitatea de substanță	[mol]		1mol = 10^{-3} kmol	
8	Puterea	[W] – Watt	1W = 10^3 mW = 10^6 μW	1W=10^{-3}kW = =10^{-6} MW = 10^{-9} GW=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	Rezistența electrică	[Ω] – Ohm	1Ω=10^3mΩ= 10^6μΩ=10^9nΩ	1 Ω =10^{-3}kΩ =10^{-6}MΩ = 10^{-9}GΩ	
11	Tensiunea electrică	[V] – Volt	1V=10^3mV=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=10^3mJ=10^6 μJ	1 J =10^{-3}kJ =10^{-6}MJ = 10^{-9}GJ	[kWh] (kilowattoră) 1 kWh = 3600 kJ
14	Forța	[N] – Newton	1N=10^3mN=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 ANALITICĂ

Subiectul nr. 1

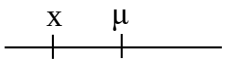
Enunț: Definiţi analitul şi matricea. Definiţi exactitatea; ilustraţi printr-un desen. Definiţi precizia; ilustraţi printr-un desen.

Rezolvare:

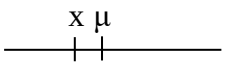
Analit (A) (specie analizată, determinată) = constituentul de interes dintr-o probă.

Matrice = ceilalţi constituenţi ai probei.

Exactitate = măsura concordanţei dintre rezultatul experimental (x) şi valoarea aşteptată a acestuia (valoarea reală μ); se exprimă prin intermediul erorii procentuale relative ($e_{r\%}$).



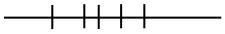
exactitate mai mică



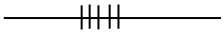
exactitate mai mare

$$e_{r\%} = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100$$

Precizie = măsură a reproducerii (repetării) unui rezultat la repetarea determinării în condiţii identice (se obţin rezultate împrăştiate).



precizie mai mică



precizie mai mare

Subiectul nr. 2

Enunț: Ce înţelegeţi prin: acid, bază, cuplu conjugat acido-bazic, protoliţi, reacţie de neutralizare (conform teoriei protolitice Brönsted-Lowry)? Daţi câte un exemplu pentru fiecare.

Rezolvare:

Conform teoriei protolitice Brönsted-Lowry, esenţa reacţiilor de neutralizare constă în transferul de protoni de la o substanţă la alta. Acidul este o specie chimică capabilă să cedeze protoni în prezenţa unei baze, iar baza este specia chimică capabilă să accepte protoni de la un acid. Deci transferul de protoni are loc între două specii acid$_1$ şi bază$_2$:

$$\text{acid}_1 + \text{bază}_2 \rightleftharpoons \text{bază}_1 + \text{acid}_2 \qquad H^+$$

cuplul 1: acid$_1$/bază$_1$
cuplul 2: acid$_2$/bază$_2$

Prin cedare de protoni, acizii trec în bazele lor conjugate; prin acceptare de protoni, bazele se transformă în acizii lor conjugaţi. Se realizează astfel cupluri conjugate acid / bază. Fiind vorba de un schimb de protoni, componentele cuplului acido-bazic poartă numele de **protoliţi**.

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons Na^+Cl^- + H_2O \qquad H^+$$

cuplul 1: HCl/Cl^-
cuplul 2: H_2O/OH^-

Subiectul nr. 3

Enunț: Autoprotoliza apei; Produsul ionic al apei K_w; pH-ul apei pure; Scala normală de pH (mediu acid, mediu neutru, mediu bazic).

Rezolvare:

În reacţiile de neutralizare, transferul protonului are loc prin intermediul moleculelor solventului care, la rândul lui, suferă o autoprotoliză. De exemplu, datorită caracterului său de amfolit acido-bazic, apa disociază conform echilibrului:

$$\underset{\text{acid}_1}{H_2O} + \underset{\text{bază}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{bază}_1}{\underset{\text{hidroxil}}{OH^-}} + \underset{\text{acid}_2}{\underset{\text{hidroniu}}{H_3O^+}} \qquad (1) \qquad \begin{cases} \text{cuplul 1: } H_2O/OH^- \\ \text{cuplul 2: } H_3O^+/H_2O \end{cases}$$

H^+

Echilibrul de disociere a apei (1) este caracterizat de constanta de echilibru:

$$K_c = \frac{[H_3O]^+ \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad (2)$$

Deoarece gradul de disociere a apei este foarte mic, concentraţia apei poate fi considerată constantă, deci produsul dintre concentraţia ionilor hidroniu şi concentraţia ionilor hidroxil este, de asemenea, constant:

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \qquad (3)$$

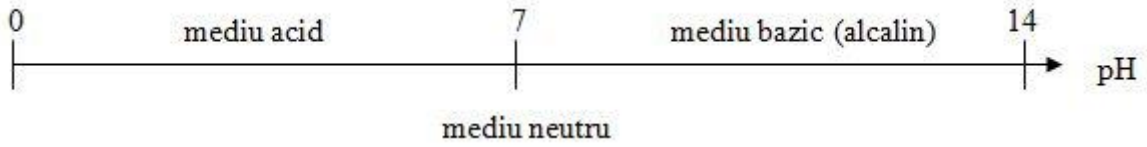
K_w se numeşte produs ionic al apei şi este constant la o temperatură dată; la 25°C are valoarea 10^{-14} $(mol/L)^2$.

În apa pură, concentraţia ionilor H_3O^+ este egală cu cea a ionilor OH^-, prin urmare, la 25°C:

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ mol/L \quad \Rightarrow$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

Scala normală de pH



<u>Subiectul nr. 4</u>

Enunţ: Definiţi soluţiile (amestecurile) tampon; Amestecuri tampon simple (cu exemple).

Rezolvare:

Soluţiile (amestecurile) tampon sunt sisteme alcătuite din două sau mai multe substanţe, care menţin practic constantă concentraţia ionilor H^+ şi deci pH-ul soluţiilor în care se găsesc, atunci când acestora li se adaugă cantităţi mici de acizi tari sau baze tari (are loc o modificare a pH-ului mai mică în comparaţie cu variaţia pH-ului care apare la introducerea aceleiaşi cantităţi de protolit tare direct în apă).

Amestecuri tampon simple formate din:

- un acid "slab" şi baza sa conjugată "slabă" (din sarea sa cu o bază tare): HA / A^- (HA / Na^+A^-), de exemplu $CH_3COOH / CH_3COO^-Na^+$ (tampon acetic);
- o bază "slabă" şi acidul său conjugat "slab" (din sarea sa cu un acid tare): BH^+ / B sau B^+ / BOH, de exemplu $NH_4^+Cl^- / NH_3$ (tampon amoniacal).

<u>Subiectul nr. 5</u>

Enunţ: Echilibru de solubilitate; Produs de solubilitate.

Rezolvare:
La dizolvarea unui precipitat în apă pură, o cantitate mică se dizolvă trecând din faza solidă în cea lichidă şi invers la precipitare. Atunci când vitezele celor două procese (dizolvare şi precipitare) se egalează, se stabileşte un echilibru dinamic între cele două faze:

$$\underbrace{M_mA_{n(s)}}_{\text{precipitat}} \rightleftharpoons \underbrace{M_mA_{n(aq)}}_{\text{dizolvat}} \longrightarrow \underbrace{m\,M^{n+}_{(aq)} + n\,A^{m-}_{(aq)}}_{\text{disociat}} \qquad (2)$$

Echilibrul de solubilitate (2) este caracterizat de constanta de echilibru:

$$K_s = [\,M^{n+}\,]^m \cdot [\,A^{m-}\,]^n \qquad (3)$$

unde: K_s – produs de solubilitate, $(mol/L)^{m+n}$.

<u>Subiectul nr. 6</u>

Enunţ: Echilibre de solubilitate: Demonstraţi relaţia de calcul pentru solubilitatea molară S a unui precipitat de tipul M_mA_n.

Rezolvare: Pornind de la echilibrul de solubilitate (1) se admite că din precipitat se dizolvă la echilibru S (mol/L) (deci concentraţia molară a soluţiei saturate va fi S):

$$M_mA_{n(s)} \rightleftharpoons M_mA_{n(aq)} \longrightarrow m\,M^{n+} + n\,A^{m-} \qquad (1)$$

$$\qquad\qquad S \qquad\qquad m\cdot S \qquad n\cdot S$$

$$\Rightarrow \quad \left.\begin{aligned} [\,M^{n+}\,] &= m\cdot S \\ [\,A^{m-}\,] &= n\cdot S \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Înlocuind $[\,M^{n+}\,]$ şi $[\,A^{m-}\,]$ din relaţiile (2) în expresia produsului de solubilitate se obţine:

$$K_s = [\,M^{n+}\,]^m \cdot [\,A^{m-}\,]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)} \qquad (3)$$

Din relaţia (3) se obţine pentru solubilitatea molară:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} \quad [mol/L] \qquad (4)$$

<u>Subiectul nr. 7</u>

Enunţ: Definiţi următoarele noţiuni: Operaţia de titrare; Momentul sau punctul de echivalenţă; Momentul sau punctul final al titrării; Volumul de echivalenţă

Rezolvare:

Operaţia de titrare constă în adăugarea treptată (picătură cu picătură şi sub agitare) sub formă de soluţie a unui reactiv titrant (aflat în biuretă) peste o altă soluţie ce conţine specia care se titrează (aflată într-un pahar Erlenmeyer).
Momentul titrării, care corespunde adăugării unei cantităţi de reactiv titrant echivalentă cu cea a speciei care se titrează, se numeşte moment sau punct de echivalenţă. Momentul titrării în care echivalenţa se poate stabili (sesiza) practic reprezintă momentul sau punctul final al titrării. Pentru ca o analiză titrimetrică să se efectueze cu eroare de titrare cât mai mică, este necesar ca momentul final al titrării să fie cât mai apropiat de cel al echivalenţei teoretice.

Volumul soluţiei de reactiv titrant (T) adăugat până în momentul final al titrării se numeşte volum final de titrare şi reprezintă practic volumul de echivalenţă (V_e).

Subiectul nr. 8

Enunţ: Titrări bazate pe echilibre acido-bazice: Indicatori de pH; Interval de viraj; Punct de titrare pT al indicatorului; Exemplu de indicator acido-bazic.

Rezolvare:

Pentru marcarea echivalenţei în titrimetria acido-bazică se folosesc indicatori de pH, care sunt substanţe organice cu caracter de acid "slab" sau de bază "slabă". Ei îşi modifică vizibil o anumită proprietate P (cel mai frecvent culoarea) în funcţie de pH-ul soluţiei. Indicatorii de culoare pot fi:

- unicolori incolor $\rightleftharpoons$ culoare 1 (de ex. fenolftaleina: incolor $\rightleftharpoons$ roşu-roz)
- bicolori culoare 1 $\rightleftharpoons$ culoare 2 (de ex. metiloranjul: roşu $\rightleftharpoons$ galben)
- policolori culoare 1 $\rightleftharpoons$ culoare 2 $\rightleftharpoons$ culoare 3 ….
  (de ex. albastrul de timol: roşu $\rightleftharpoons$ galben $\rightleftharpoons$ albastru)

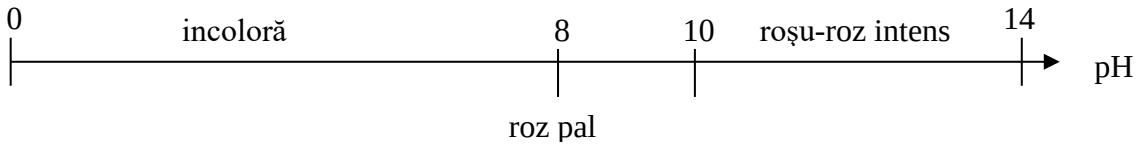
Schimbarea culorii indicatorului are loc de obicei brusc, într-un interval restrâns de pH, de aproximativ 2 unităţi, numit interval de viraj.

Valoarea pH-ului din intervalul de viraj al indicatorului, la care ochiul percepe cel mai sigur schimbarea de culoare, este denumită punct de titrare pT al indicatorului.

Culoarea indicatorilor se datorează faptului că ei conţin cromofori – grupări capabile să absoarbă radiaţii electromagnetice din domeniul vizibil al spectrului.

Exemplu:

În cazul fenolftaleinei (indicator unicolor), intervalul de viraj este 8,0 (roz pal) -10,0 (roz intens) iar punctul de titrare este pH-ul la care ochiul sesizează apariţia nuanţei de roz (pT = 8,0).



Subiectul nr. 9

Enunţ: Titrări bazate pe echilibre de solubilitate (precipitare-dizolvare): Procedee de marcare a echivalenţei (Mohr şi Fajans).

Rezolvare:

a). Procedeul Mohr (utilizat la titrarea argentometrică a Cl^- şi Br^-) foloseşte drept indicator cromatul de potasiu K_2CrO_4. Imediat după momentul echivalenţei, acesta reacţionează cu excesul de titrant $AgNO_3$, formând un precipitat roşu-cărămiziu (brun-roşcat) de cromat de argint Ag_2CrO_4. Ecuaţiile reacţiilor care au loc pe parcursul determinării sunt:

— la titrare: $Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons \downarrow AgCl$

(respectiv $Br^- + Ag^+ \rightleftharpoons \downarrow AgBr$)

— la echivalenţă: $CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons \downarrow Ag_2CrO_4$

1 pic. exces pp. brun-roşcat

Pentru a putea utiliza acest procedeu este necesar să fie îndeplinită condiţia: S_{AgInd} ($S_{Ag_2CrO_4}$) > S_{AgCl} (respectiv S_{AgBr}); în caz contrar, AgInd (Ag_2CrO_4) precipită înainte de echivalenţă.

b). Procedeul Fajans – utilizează indicatori de adsorbţie (fluoresceina, eozina) ce se adsorb pe suprafaţa precipitatului format la titrare. Procesul este însoţit de schimbarea culorii precipitatului - acesta se colorează la suprafaţă (de exemplu, la titrarea argentometrică a I^- în prezenţă de eozină,

precipitatul se colorează în "roşu zmeură necoaptă").

Subiectul nr. 10

Enunţ: Titrări bazate pe echilibre de oxidare-reducere (redox): Marcarea echivalenţei prin autoindicare; exemplificaţi.

Rezolvare:

Marcarea echivalenţei prin autoindicare se întâlneşte în cazul soluţiilor titrante colorate, atunci când ceilalţi reactanţi şi produşii de reacţie sunt incolori sau foarte slab coloraţi. Pe parcursul titrării, soluţia probei este incoloră; prima picătură de reactiv titrant care este adăugată în exces (imediat după echivalenţă) imprimă soluţiei titrate culoarea caracteristică.

Exemplu: La determinarea directă permanganometrică a Fe^{2+} în mediu acid, dacă soluţia titrantă de $KMnO_4$ (violet) este suficient de concentrată (c > 0,01 M) nu este necesară utilizarea indicatorilor, marcarea echivalenţei realizându-se prin autoindicare.

Cuplurile redox implicate în reacţia care are loc în timpul titrării sunt:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E_1^o = 1{,}51\ V$$

$$5\cdot \Big| \quad Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E_2^o = 0{,}77\ V$$

$$\Rightarrow \quad 5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

(A) reducător (T) oxidant

Ceilalţi reactanţi şi produşii de reacţie sunt incolori sau foarte slab coloraţi: Fe^{2+} – verzui; Fe^{3+} – gălbui, Mn^{2+} – incolor. Până la echivalenţă permanganatul (soluţie violet intens) introdus în proba titrată se reduce la Mn^{2+}, soluţia probei rămânând incoloră (practic se colorează în gălbui datorită Fe^{3+} format la titrare, dar permanganatul introdus în proba titrată se decolorează). Imediat după echivalenţă, prima picătură de permanganat adăugată în exces va imprima soluţiei titrate o coloraţie roz pal persistentă.

Aplicaţie nr. 1

Enunţ: 10,0 cm³ soluţie de HCl de concentraţie 0,150 M se diluează la 100 cm³. Să se calculeze concentraţia molară a soluţiei obţinute şi pH-ul acesteia.

Rezolvare:

Soluţia iniţială	$\xrightarrow{apa}$	Soluţia finală
$V_i = 10{,}0\ cm^3$	diluare	$V_f = 100\ cm^3$
$c_{M,i} = 0{,}150$ mol/L		$c_{M,f} = ?$ (mol/L)

Relaţia pentru efectuarea calculelor la diluarea soluţiilor se obţine pe baza bilanţului substanţei dizolvate:

masa de HCl din soluţia iniţială = masa de HCl din soluţia finală

$$m_{d,i} = m_{d,f}$$

Din relaţia de calcul a concentraţiei molare din masă de substanţă dizolvată:

$$c_M = \frac{m_d}{M_d \cdot V_s} \quad \Rightarrow \quad m_d = M_d \cdot V_s \cdot c_M$$

$$\Rightarrow \quad M_d \cdot V_i \cdot c_{M,i} = M_d \cdot V_f \cdot c_{M,f} \quad \Rightarrow \quad V_i \cdot c_{M,i} = V_f \cdot c_{M,f}$$

$$\Rightarrow \quad c_{M,f} = \frac{V_i \cdot c_{M,i}}{V_f} = \frac{10{,}0\ cm^3 \cdot 0{,}150\ M}{100\ cm^3} = 1{,}50 \cdot 10^{-2}\ M$$

Deoarece concentraţia acidului tare HCl în soluţia finală este $c_{M,f} = 1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M > $2 \cdot 10^{-6}$ M, se foloseşte relaţia simplificată:

$$[H^+] = c_{M,f} = 1{,}50 \cdot 10^{-2}\ M \quad \Rightarrow \quad pH = -\lg[H^+] = -\lg(1{,}50 \cdot 10^{-2}) = 1{,}82 \,|\, 39 = 1{,}82$$

<u>Aplicaţie nr. 2</u>

Enunţ: 10,0 cm³ soluţie de NaOH de concentraţie 0,100 M se diluează la 250 cm³. Să se calculeze concentraţia molară a soluţiei obţinute şi pH-ul acesteia.

Rezolvare:

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

$$\begin{cases} V_i = 10{,}0\ cm^3 \\ c_{M,i} = 0{,}100\ mol/L \end{cases} \qquad \begin{cases} V_f = 250\ cm^3 \\ c_{M,f} = ?\ (mol/L) \end{cases}$$

Relaţia pentru efectuarea calculelor la diluarea soluţiilor se obţine pe baza bilanţului substanţei dizolvate:

masa de NaOH din soluţia iniţială = masa de NaOH din soluţia finală

$$m_{d,i} = m_{d,f}$$

Din relaţia de calcul a concentraţiei molare din masă de substanţă dizolvată:

$$c_M = \frac{m_d}{M_d \cdot V_s} \quad \Rightarrow \quad m_d = M_d \cdot V_s \cdot c_M$$

$$\Rightarrow \quad M_d \cdot V_i \cdot c_{M,i} = M_d \cdot V_f \cdot c_{M,f} \quad \Rightarrow \quad V_i \cdot c_{M,i} = V_f \cdot c_{M,f}$$

$$\Rightarrow \quad c_{M,f} = \frac{V_i \cdot c_{M,i}}{V_f} = \frac{10{,}0\ cm^3 \cdot 0{,}100\ M}{250\ cm^3} = 4{,}00 \cdot 10^{-3}\ M$$

Deoarece concentraţia bazei tari NaOH în soluţia finală este $c_{M,f} = 4{,}00 \cdot 10^{-3}$ M > $2 \cdot 10^{-6}$ M, se foloseşte relaţia simpificată:

$$[OH^-] = c_{M,f} = 4{,}00 \cdot 10^{-3}\ M \quad \Rightarrow \quad pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(4{,}00 \cdot 10^{-3}) = 2{,}39 \,|\, 79 = 2{,}40$$

$$\Rightarrow \quad pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}40 = 11{,}60$$

<u>Aplicaţie nr. 3</u>

Enunţ: Calculaţi şi comparaţi solubilităţile precipitatelor AgBr şi Ag_2CrO_4.

Se dau: $K_{s,AgBr}$ **= 5,3·10^{-13} (mol/L)^2**

K_{s,Ag_2CrO_4} **= 1,1·10^{-12} (mol/L)^3.**

Rezolvare:

Disocierea precipitatului AgBr :

$AgBr_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$ precipitat cu m = 1 şi n = 1

Solubilitatea AgCl în apă se calculează cu relaţia:

$$S_{AgBr} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s,AgBr}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[1+1]{\frac{K_{s,AgBr}}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{K_{s,AgBr}} = \sqrt{5{,}3 \cdot 10^{-13}} = 7{,}28 \,|\, 01 \cdot 10^{-7} = 7{,}28 \cdot 10^{-7}\ M$$

Disocierea precipitatului Ag_2CrO_4:

$Ag_2CrO_{4(s)} \rightleftharpoons 2\ Ag^+ + CrO_4^{2-}$ precipitat cu m = 2 şi n = 1

Solubilitatea Ag_2CrO_4 în apă se calculează cu relaţia:

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[2+1]{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{2{,}75 \cdot 10^{-13}} = 6{,}50 \,|\, 29 \cdot 10^{-5} = 6{,}50 \cdot 10^{-5}\ M$$

Se observă că $S_{AgBr} = 7{,}28 \cdot 10^{-7}\ M < S_{Ag_2CrO_4} = 6{,}50 \cdot 10^{-5}\ M$, deci precipitatul Ag_2CrO_4 este mai solubil decât precipitatul AgBr.

<u>Aplicaţie nr. 4</u>

Enunţ: În vederea stabilirii concentraţiei unei soluţii de acid acetic CH_3COOH, din aceasta se măsoară o serie de probe a câte V_a = 10,0 cm^3 care se introduc în pahare Erlenmeyer şi se diluează cu apă distilată la aproximativ 50 cm^3. După ce se adaugă indicatorul potrivit, probele se titrează cu soluţie de hidroxid de sodiu NaOH ~0,1 M având factorul 1,05. Pentru seria de probe titrate, volumul de echivalenţă mediu a fost $\overline{V}_e$ = 27,8 cm^3. Se cere:

a). Ecuaţia reacţiei chimice care are loc la titrare; precizaţi procedeul de determinare utilizat şi denumirile speciilor implicate;

b). Calculaţi concentraţia procentuală a CH_3COOH în soluţia analizată.

Se dau : M_{CH_3COOH} **= 60,05 g/mol** ρ_{sol} **= 1,002 g/cm^3**

Rezolvare:

a). Procedeul de determinare utilizat este determinarea directă:

— specia (A) determinată şi titrată este CH_3COOH;

— reactivul titrant (T) este soluţia de NaOH de concentraţie cunoscută.

Pe parcusul titrării se desfăşoară reacţia de neutralizare:

$$CH_3COOH + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + CH_3COO^-) + H_2O$$

b). Pentru specia (A) = CH_3COOH determinată şi titrată se cunosc:

Soluţia analizată
- V_a = 10,0 cm^3
- ρ_{sol} = 1,002 g/cm^3
- M_{CH_3COOH} = 60,05 g/mol
- m_{CH_3COOH} = ? → $c\%_{CH_3COOH}$ = ?

Pentru reactivul titrant se cunosc:
- $\overline{V}_e$ = 27,8 cm^3

(T) = NaOH $\quad c_{\sim} \approx 0{,}1$ M $\rightarrow$ $c_{M,t,NaOH} = 0{,}100$ M (conc. molară teoretică)

$F_{0,1\,NaOH} = 1{,}05$

Pe baza reacţiei care are loc la titrare, pentru determinare directă:

$\nu_1 A + \nu_2 T \rightarrow$ Produşi

se scrie corespondenţa cantitativă între speciile (A) şi (T), pentru proba titrată de $V_a = 10{,}0$ cm^3:

$$n_{(A)} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot n_{(T)} \quad \Rightarrow \quad n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$$

În corespondenţa cantitativă se exprimă nr. de milimoli de CH_3COOH şi de NaOH în funcţie de datele experimentale, utilizând una dintre variantele:

$$n = \frac{m[g]}{M[g/mol]} \cdot 10^3 \qquad n = V[cm^3] \cdot c_{M,real}\left[\frac{mol}{L}\right] \qquad n = V[cm^3] \cdot F_{c_M} \cdot c_{M,teoretic}\left[\frac{mol}{L}\right]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{m_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} \cdot 10^3 = \overline{V}_e \cdot F_{0,1\,NaOH} \cdot c_{M,t,NaOH}$$

$$\Rightarrow \quad m_{CH_3COOH} = \overline{V}_e \cdot F_{0,1\,NaOH} \cdot c_{M,t,NaOH} \cdot M_{CH_3COOH} \cdot 10^{-3}$$ [g] CH_3COOH în proba titrată de $V_a = 10{,}0$ cm^3

$$m_{CH_3COOH} = 27{,}8 \cdot 1{,}05 \cdot 0{,}100 \cdot 60{,}05 \cdot 10^{-3} = 0{,}\underline{17528} \,|\, 595 = 0{,}17529 \text{ g}$$

(5 cifre semnificative, rezultat intermediar)

Concentraţia procentuală a soluţiei analizate se calculează cu relaţia:

$$c\%_{CH_3COOH} = \frac{m_d}{m_{solutie}} \cdot 100 = \frac{m_d[g]}{V_{sol}[cm^3] \cdot \rho_{sol}\left[\frac{g}{cm^3}\right]} \cdot 100 = \frac{m_{CH_3COOH}}{V_a \cdot \rho_{sol}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{0{,}17529\,g}{10{,}0\,cm^3 \cdot 1{,}002\,\frac{g}{cm^3}} \cdot 100 = \underline{1{,}74} \,|\, 94 = 1{,}75\ \%$$ (3 c.s., rezultat final)

<u>Aplicaţie nr. 5</u>

Enunţ: În vederea stabilirii concentraţiei unei soluţii de clorură de sodiu NaCl, din aceasta se măsoară o serie de probe a câte V_a = 25,0 cm^3 care se introduc în pahare Erlenmeyer şi se diluează cu apă distilată la aproximativ 50 cm^3. După ce se adaugă indicatorul potrivit, probele se titrează cu soluţie de azotat de argint $AgNO_3$ de concentraţie 0,115 M. Pentru seria de probe titrate, volumul de echivalenţă mediu a fost $\overline{V}_e$ = 19,4 cm^3. Se cere:

a). Ecuaţia reacţiei chimice care are loc la titrare; precizaţi procedeul de determinare utilizat şi denumirile speciilor implicate;

b). Calculaţi concentraţia molară a NaCl în soluţia analizată.

Se dă: M_{NaCl} = 58,44 g/mol

Rezolvare:

a). Procedeul de determinare utilizat este determinarea directă:

— specia (A) determinată şi titrată este NaCl;

— reactivul titrant (T) este soluţia de $AgNO_3$ de concentraţie cunoscută.

Pe parcusul titrării se desfăşoară reacţia de precipitare:

$(Na^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \rightarrow \downarrow AgCl + (Na^+ + NO_3^-)$

b). Pentru specia (A) = NaCl determinată şi titrată se cunosc:

Soluţia analizată $\begin{cases} V_a = 25{,}0\ cm^3 = 25{,}0 \cdot 10^{-3}\ L \\ M_{NaCl} = 58{,}44\ g/mol \\ m_{NaCl} = ? \rightarrow c_{M,NaCl} = ? \end{cases}$

Pentru reactivul titrant se cunosc:

(T) = $AgNO_3$ $\begin{cases} \overline{V}_e = 19{,}4\ cm^3 \\ c_{M,AgNO_3} = 0{,}115\ M \end{cases}$ (concentraţie molară reală)

Pe baza reacţiei care are loc la titrare, pentru determinare directă:

$\nu_1 A + \nu_2 T \rightarrow$ Produşi

se scrie corespondenţa cantitativă între speciile (A) şi (T), pentru proba titrată de $V_a = 25{,}0\ cm^3$:

$$n_{(A)} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot n_{(T)} \quad \Rightarrow \quad n_{NaCl} = n_{AgNO_3}$$

În corespondenţa cantitativă se exprimă nr. de milimoli de NaCl şi de $AgNO_3$ în funcţie de datele experimentale, utilizând una dintre variantele:

$$n = \frac{m[g]}{M[g/mol]} \cdot 10^3 \qquad n = V[cm^3] \cdot c_{M,real}\left[\frac{mol}{L}\right] \qquad n = V[cm^3] \cdot F_{c_M} \cdot c_{M,teoretic}\left[\frac{mol}{L}\right]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} \cdot 10^3 = \overline{V}_e \cdot c_{M,AgNO_3}$$

$$\Rightarrow \quad m_{NaCl} = \overline{V}_e \cdot c_{M,AgNO_3} \cdot M_{NaCl} \cdot 10^{-3}$$ [g] NaCl în proba titrată de $V_a = 25{,}0\ cm^3$

$m_{NaCl} = 19{,}4 \cdot 0{,}115 \cdot 58{,}44 \cdot 10^{-3} = 0{,}\underline{13037} \,|\, 964 = 0{,}13038$ g

(5 cifre semnificative, rezultat intermediar)

Concentraţia molară a soluţiei analizate se calculează cu relaţia:

$$c_{M,NaCl} = \frac{m_d[g]}{M_d\left[\frac{g}{mol}\right] \cdot V_{sol}[L]} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl} \cdot V_a} = \frac{0{,}13038\,g}{58{,}44\frac{g}{mol} \cdot 25{,}0 \cdot 10^{-3}\,L} =$$

$= 0{,}0\underline{892} \,|\, 402 = 0{,}0892 = 8{,}92 \cdot 10^{-2}$ mol/L (3 c.s., rezultat final)

CHIMIE FIZICĂ

1. **Subiectul 1**

Enunţ: Definiţi capacitatea calorică molară la volum constant şi capacitatea calorică molară la presiune constantă. Unităţi de măsură în SI.

Rezolvare

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

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. Subiectul 2

Enunţ: Enunțați metodele de calcul ale entalpiei standard de reacție din date termodinamice tabelate, definiți datele termodinamice sursă și explicitați relațiile de calcul.

Rezolvare

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^o=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. Subiectul 3

Enunţ: Scrieți ecuațiile care descriu dependența de temperatură a efectelor termice ale proceselor.

Rezolvare:

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. Subiectul 4

Enunţ: Scrieți relațiile care descriu variația de entropie ca și criteriu de echilibru și de spontaneitate (ireversibilitate) a proceselor termodinamice. Discutați relațiile

Rezolvare:

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. Subiectul 5

Enunţ: Enunțați postulatul lui Planck și teorema Nernst a căldurii
Rezolvare:

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.”

$$\Delta S \longrightarrow 0 \quad \text{când } T \longrightarrow 0$$

6. Subiectul 6

Enunţ: Scrieți ecuația dependenței entropiei proceselor de temperatură

Rezolvare:

Dependența de temperatură a entropiei proceselor este descrisă de relația:

$$\Delta_r S_T^o = \Delta_r S_{298}^o + \int_{298}^{T} \frac{\Delta_r C_P}{T} dT$$

7. Subiectul 7

Enunţ: Să se precizeze care sunt caracteristicile echilibrului chimic
Rezolvare:

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. Subiectul 8

Enunţ: Să se enunţe principiul distilării.
Rezolvare:

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. Subiectul 9

Enunţ: Ce este un amestec azeotrop binar și care sunt caracteristicile sale

Rezolvare:

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. Subiectul 10

Enunţ: Să se caracterizeze un amestec de compoziţie eutectică
Rezolvare:

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.

CHIMIE ORGANICĂ

Subiectul nr. 1

Enunț: Formulele compuşilor organici: formule procentuale, formule brute, formule moleculare, (definiții).

Rezolvare:

Formula procentuală reprezintă cantitatea (exprimată în grame) din fiecare element chimic din

moleculă, conținută în 100 de grame de substanță.
Formula brută reprezintă raportul relativ (normat la cifre reale întregi) dintre atomii elementelor constituente ale moleculei. Formula brută rezultă din formula procentuală prin calculul numărului de atomi-gram din fiecare element chimic conținut în 100g de substanță (prin împărţirea conținutului procentual al unui element chimic la masa lui atomică) și apoi normarea acestor numere de atomi-gram prin împărțirea fiecăruia la cel mai mic dintre ele.
Formula moleculară exprimă compoziția unei substanțe organice indicându-ne numărul exact din fiecare element chimic ce constituie o moleculă. Ea poate fi egală sau multiplu întreg al formulei brute și poate fi calculată dacă se cunoaște formula brută și masa moleculară.

Subiectul nr. 2

Enunț: Tipuri de interacțiuni intermoleculare întâlnite la compușii organici.

Rezolvare:

1)Interacțiuni de tip dipol-dipol se produc între molecule care au un moment dipol permanent (molecule polare).
2) Interacțiunile prin forțe de dispersie de tip London apar între molecule care nu prezintă un moment dipol permanent. Aceste interacțiuni sunt generate de un moment dipol de intensitate mică cu caracter temporar și pasager și care este indus într-o moleculă de vecinătatea altei molecule.
3) Interacțiunile prin legături de hidrogen, care sunt de fapt un tip specific de interacțiuni dipol-dipol foarte puternice. Acest tip de interacțiuni dipol-dipol necesită existența unui „donor” de proton (legături polare N−H, O−H) și a unui „acceptor” de protoni (perechi de electroni neparticipanți).

Subiectul nr. 3

Enunț: Efecte electronice în compuşii organici (definiții, clasificare, exemple).

Rezolvare:

Efectul electronic inductiv (I) este efectul electronic produs într-o moleculă datorită polarizării legăturilor covalente interatomice (σ sau π), ce conduce la modificarea sarcinilor parțiale ale atomilor legați între ei într-o moleculă.
Efectul inductiv se consideră convențional negativ (**-I**) dacă determină o scădere densității de electroni la atomii de carbon vecini (**efect inductiv atrăgător de electroni**) și pozitiv (**+I**) dacă determină o creștere a densității de electroni la atomii de carbon vecini (**efect inductiv donor de electroni**); de exemplu o legătură C−Cl sau o legătură C−Li.
Efectul electronic mezomer (M) este efectul electronic exercitat de un atom sau o grupare de atomi ce determină apariția unor structuri limită prin deplasări de electroni π sau neparticipanți într-un sistem ce conține legături **π** sau legături **π** conjugate. Efectul electronic mezomer poate fi donor de electroni și se notează cu +M sau acceptor de electroni și atunci se notează cu –M.
Efectul +M crește densitatea de electroni asupra sistemului și o scade la atomul care exercită efectul respectiv.
Efectul -M scade densitatea de electroni asupra sistemului și o crește la gruparea de atomi din care face parte atomul care exercită efectul respectiv.

Subiectul nr. 4

Enunț: Definiți ce sunt configurația și respectiv conformația compușilor organici (exemple).

Rezolvare:

Configurația reprezintă așezarea spațială a atomilor într-o moleculă, în raport cu un element de structură rigid (punct, axă, plan) fără a lua în considerare diversele aranjări spațiale care pot proveni

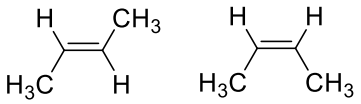
prin torsiunea în jurul unor legături simple de tip σ (de obicei legături C−C).

Exemple:

element de structura rigid:
atom de C central

(*R*)-2-butanol (*S*)-2-butanol

element de structura rigid:
o axa (legatura C=C)

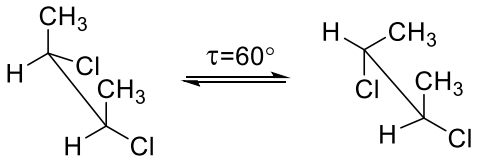


trans-2-butena *cis*-2-butena

element de structura rigid:
un plan

trans-1,3-dimetilciclobutan *cis*-1,3-dimetilciclobutan

Conformația reprezintă așezarea spațială a atomilor într-o moleculă ce rezultă în urma rotației (torsiunii) libere în jurul unei legături simple de tip σ (C−C; C−O; C−N; N−N, N−O, etc.).



e i

e - conformatie eclipsata
i - conformatie intercalata

<u>Subiectul nr. 5</u>

Enunț: Hidrocarburi (definiție, clasificare).

Rezolvare:

Hidrocarburile sunt combinații ale carbonului doar cu hidrogenul care conțin catene formate din unul sau mai mulți atomi de carbon.

Clasificare:

- Alcanii sunt hidrocarburile saturate, aciclice, care conțin numai atomi de carbon cu hibridizare sp^3 şi legături simple C−C. Formula moleculară generală a alcanilor este: C_nH_{2n+2};
- Cicloalcanii sunt hidrocarburi saturate (conțin numai legături simple C−C), cu catenă ciclică formată din cel puțin trei atomi de carbon. Formula generală a cicloalcanilor simpli (cu un singur ciclu) este: C_nH_{2n};
- Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate ce conțin în moleculă dubla legătură C=C ca grupă funcțională omogenă. Formula generală pentru alchenele simple (cu o singură legătură dublă C=C) este: C_nH_{2n};
- Alchinele sunt hidrocarburile nesaturate care conțin în moleculă tripla legătură C≡C ca grupă funcțională omogenă. Formula generală pentru alchinele simple (cu o singură legătură triplă C≡C)

este: C_nH_{2n-2}.
- Hidrocarburile aromatice sunt hidrocarburile care conțin cicluri plane cu mai multe duble legături conjugate continuu în moleculă și care manifestă așa-numitul caracter aromatic. Sub denumirea de arene sunt cunoscute hidrocarburile aromatice care conțin ca unitate structurală de bază carbociclul benzenic. Benzenul este considerat reprezentantul caracteristic al acestei clase de compuși.

Subiectul nr. 6

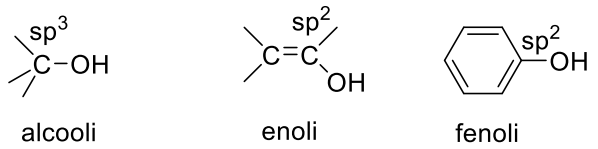
Enunț: Compuși hidroxilici (definiție și clasificare în funcție de hibridizarea atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxi); eteri (definiție, clasificare).

Rezolvare:

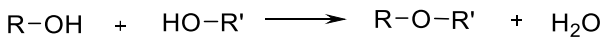
Compușii hidroxilici sunt compușii care conțin grupa funcțională monovalentă cu oxigen hidroxi (-OH) legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură. Compușii hidroxilici pot conține una sau mai multe grupe funcționale hidroxi (-OH), grefate pe diferiți atomi de carbon ai unei catene liniare sau ai unui carbociclu.

În funcție de tipul de hibridizare ale atomului de carbon de care se leagă grupa –OH, compușii hidroxilici se clasifică astfel:

- alcooli, când grupa hidroxi este legată de un atom de carbon hibridizat sp^3;
- enoli, când grupa hidroxi este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2;
- fenoli, când grupa hidroxi este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2 aromatic;



Eterii sunt derivați funcționali ai compușilor hidroxilici (alcooli, fenoli) ce rezultă prin eliminarea unei molecule de apă dintre două molecule de alcooli (fenoli) și care prin hidroliză pot regenera combinațiile inițiale. Eterii pot fi asimetrici când conțin radicali diferiți sau simetrici când conțin radicali identici.



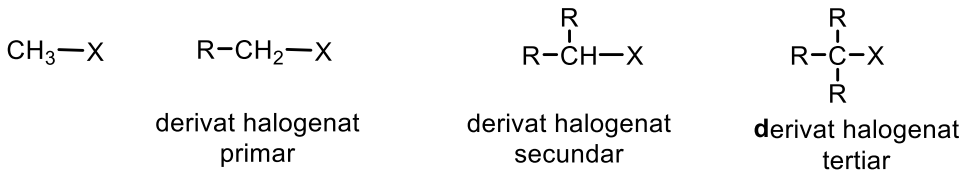
Subiectul nr. 7

Enunț: Derivați halogenați: definiție și clasificare în funcție de tipul atomului de carbon de care se leagă halogenul.

Rezolvare:

Derivaţii halogenaţi sunt compuşi cu grupă funcţională monovalentă ce se obțin la modul teoretic prin înlocuirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon dintr-o hidrocarbură cu un atom de halogen: F, Cl, Br sau I.

În funcție de tipul atomului de carbon (primar, secundar sau terțiar) de care se leagă atomul de halogen avem derivați halogenați primari, secundari sau terțiari.



Subiectul nr. 8

Enunț: Compuși organici ai azotului. Amine. (definiție, clasificare).

Rezolvare:

Compușii organici ai azotului sunt compușii organici care conțin o legătură simplă C−N. Compuși organici ai azotului conțin în moleculă o grupare funcțională monovalentă legată de radicalul hidrocarbonat prin intermediul unui atom de azot. Exemple: amine ($R\text{-}NH_2$), nitroderivați ($R\text{-}NO_2$), nitrozoderivați (R-NO), hidrazine ($R\text{-}NH\text{-}NH_2$), compuși diazenici (R-N=N-R).

Aminele sunt compuși organici ai azotului care conțin grupă funcțională monovalentă „**amino**". Formal ele rezultă prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula de amoniac, cu radicali alchil sau aril. Tot formal, prin înlocuirea atomilor de hidrogen din cationul de amoniu, cu radicali organici, rezultă sărurile cuaternare de **aminiu**. În funcție de numărul și natura radicalilor, aminele se clasifică în:

$R\text{-}NH_2$	R_2NH	R_3N	$R_4\overset{+}{N}]\ A^-$
amine primare	amine secundare	amine tertiare	saruri cuaternare de aminiu

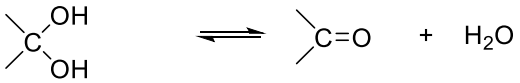
$R\text{-}NH_2$	$Ar\text{-}NH_2$	Ar-NH-R
amine alifatice	amine aromatice	amine alifatice-aromatice

Subiectul nr. 9

Enunț: Compuși carbonilici (definiție, clasificare).

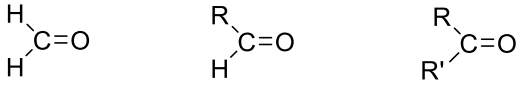
Rezolvare:

Compușii carbonilici sunt compușii ce conțin grupa funcțională bivalentă cu oxigen, formată teoretic prin înlocuirea a doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon dintr-o hidrocarbură cu două grupe -OH. Grupa carbonil-hidrat astfel obținută este instabilă și elimină cu ușurință o moleculă de apă trecând în forma stabilă carbonil**.**



grupa carbonil-hidrat grupa carbonil

Clasificare: În funcție de substituenții grefați pe grupa carbonil, compușii carbonilici se clasifică în aldehide (un radical R și un atom de hidrogen legat de atomul de carbon carbonilic) și cetone (doi radicali R legați de atomul de carbon carbonilic). Excepție face formaldehida ce are doi atomi de hidrogen legați de carbonul carbonilic.



formaldehida aldehide cetone

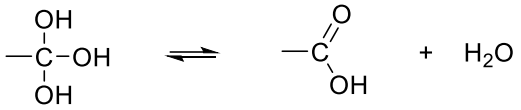
Subiectul nr. 10

Enunț: Acizi carboxilici (definiție, clasificare, exemple generale de derivați funcționali).

Rezolvare:

Acizi carboxilici sunt compușii care conțin gruparea funcțională trivalentă cu oxigen „carboxi" −COOH. Grupa funcțională trivalentă carboxi se obține teoretic prin înlocuirea a trei atomi de hidrogen de la același atom de carbon dintr-o hidrocarbură cu trei grupe funcționale monovalente

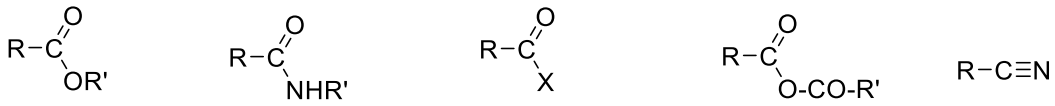
hidroxi (–OH), când se formează compusul instabil numit acidul ortocarboxlic. Acidul ortocarboxilic elimină astfel o moleculă de apă și formează acidul carboxilic. Ca urmare grupa funcțională carboxi este formată dintr-o grupă carbonil (−C=O) și o grupă hidroxi (−OH).



acid ortocarboxilic acid carboxilic

Clasificarea acizilor carboxilici:
- acizi monocarboxilici saturați
- acizi di-, tri-carboxilici saturați
- acizi monocarboxilici nesaturați sau aromatici
- acizi di-, tri-carboxilici nesaturați sau aromatici
- acizi care conțin și alte grupe funcționale (acizi carboxilici cu funcțiune mixtă)

Derivați funcționali ai acizilor carboxilici:



esteri amide halogenuri de acil X=Cl, Br anhidride nitrili

MICROBIOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE

<u>Subiectul nr. 1</u>

Enunț: Definiți metabolismul celular și precizați căile pe care le urmează reacțiile metabolice la microorganismele implicate în industria alimentară.

Rezolvare:

Metabolismul celular reprezintă totalitatea reacțiilor biochimice ce se desfășoară în celule, cum ar fi:

obținerea de energie, biosinteza propriilor constituenți, mișcarea etc, fiind o insumare de reacții de oxido-reducere .
Reacțiile metabolice urmează două căi:

a. Catabolismul (dezasimilația) - reprezintă totalitatea reacțiilor oxidative, eliberatoare de energie, prin care celula oxidează compuși cu moleculă mare preluați din mediu și obține energie chimică și protoni (putere reducătoare). Bineînțeles o parte din elergia produsă în reacțiile catabolice se pierde sub formă de căldură.

b. Anabolismul (asimilația) reprezintă totalitatea recțiilor reductive, înmagazinatoare de energie, prin care celula reduce și polimerizează compuși cu moleculă mică, folosind în acest proces energia chimică și protonii (puterea reducătoare) produși în reacțiile catabolice, și obține biomolecule proprii cu rol structural și funcțional.

Creșterea, dezvoltarea și funcționarea celulei este rezultatul interdependenței dintre procesele catabolice și cele anabolice.

Subiectul nr. 2

Enunț: Clasificați tipurile de metabolisme în funcție de natura acceptorului final de electroni la microorganismele implicate în industria alimentară.

Rezolvare:

În funcție de natura acceptorului final de electroni există trei tipuri de metabolisme:

a. Metabolismul aerob, la care acceptorul final de electroni este oxigenul, iar organismele se numesc aerobe;

b. Metabolismul anaerob, la care acceptorul final de electroni este o substanță anorganică (nitrați, sulfați etc) cu excepția oxigenului, iar microorganismele se numesc anaerobe;

c. Metabolismul fermentativ în care acceptorul final de electroni este un compus organic, iar microorganismele se numesc fermentative.

Subiectul nr. 3

Enunț: Definiți enzimele bacteriene și descrieți câteva caractere generale ale acestora.

Rezolvare:

Enzimele bacteriene sunt substanțe de natură holoproteică sau heteroproteică cu rol deosebit de important în metabolismul celular, acestea fiind catalizatorii reacțiilor biochimice. Datorită enzimelor, în celulă pot avea loc în același timp sute sau mii de reacții biochimice, fără ca metabolismul celular să se blocheze. Caracterele generale ale enzimelor sunt:

-acționează în cantități mici;
- se găsesc neschimbate la sfârșitul reacțiilor biochimice;
- au mare specificitate de reacție;
-determină sensul și viteza reacțiilor biochimice;
- formează cu substratul un complex de tipul enzimă-substrat care apoi se scindează în enzimă și produși de reacție.

Subiectul nr. 4

Enunț: Definiți culturile starter de microorganisme folosite în industria alimentară și justificați necesitatea folosirii acestora.

Rezolvare:

Culturile starter sunt niste culturi pure (singulare), sau amestecuri de microorganisme, selectionate pentru anumite proprietati enzimatice, importante din punct de vedere al tehnologiei alimentare şi care pot fi utilizate în stare proaspătă, congelată sau liofilizată. Utilizarea lor este importantă în

obţinerea unor anumite produse alimentare, în vederea dirijării unor procese biochimice prin care să se asigure acestora un anumit grad de inocuitate (inclusiv capacitate de conservare), însuşiri senzoriale şi în unele cazuri şi însuşiri nutritive superioare.
Culturilor starter de microorganisme se folosesc în industria alimentară deoarece:
- se micşorează durata de maturare a alimentelor, ceea ce înseamnă costuri mai mici de producție în general;
- se îmbunătăţesc proprietăţile senzoriale ale produselor în ceea ce privește aromă, consistenţa etc;
- se asigură un grad de inocuitate mai mare pentru produs datorită: acizilor organici (şi în special acidului lactic) acumulaţi în mediu;
- substanţelor de tip bacteriocine elaborate în mediu;
- competiţiei bacteriilor lactice cu microorganismele patogene şi cele de alterare în ceea ce priveşte consumul de substanţe nutritive;
- inhibării producţiei de amine biogene;
- inhibării producţiei de nitrozamine.
Culturile starter folosite, sau substanțele rezultate din metabolismul acestora trebuie să nu prezinte pericol pentru sănătatea oamenilor.

Subiectul nr. 5

Enunț: Definiți microbiota specifică și nespecifică a produselor alimentare.

Rezolvare:

Microbiota specifică este reprezentată de microorganismele introduse dirijat în alimente sub forma culturilor starter, pentru a obține o serie de modificări dorite ale acestora, cât și de microorganismele ce se formează în anumite etape tehnologice de fabricare a alimentului (murarea legumelor, fermentarea mustului etc), cu o influență pozitivă asupra alimentelor.
Microbiota nespecifică este reprezentată atât de microorganisme heterotrofe (saprofite) cât și de microorganisme patogene, care ajung în alimente în anumite etape secundare din procesul de fabricare al alimentelor. Unele din microorganismele heterotrofe nespecifice, dacă nu se înmulțesc peste o anumită limită, pot intra în microbiota specifică a alimentelor, dar în multe cazuri, dacă acestea se înmulțesc produc efecte nedorite în procesele de fabricație. Microorganismele patogene sunt total nespecifice alimentelor, iar prezența lor în alimente conduce la apariția de imbolnăviri, în rândul consumatorilor, uneori foarte grave.

Subiectul nr. 6

Enunț: Descrieți categoriile de microorganisme care se determină în mod curent în analiza microbiologică a alimnetelor.

Rezolvare:

În analizele microbiologice curente în industria alimentară se realizează analize pentru determinarea a trei categorii de microorganisme:

a. Microorganisme-indicatori igienico-sanitari reprezintă numărul total de microorganisme aerobe, bacterii anaerobe, bacterii coliforme, enterococi etc. În majoritatea cazurilor, prezența microorganismelor indicatori sanitari nu poate fi evitată, în schimb dacă acestea se află în număr mare în produs, se presupun condiții neigienice la recoltarea, prelucrarea și depozitarea alimnetelor.

b. Microorganisme patogene și facultativ patogene reprezentate prin: bacterii din genul *Salmonella, Shigella, Vibrio, Bacillus cereus, Staphylococcus, Clostridium perfringens, Cl. botulinum*, mucegaiuri toxicogene. Prezența unor specii deosebit de periculoase cum sunt *Salmonella typhi, Shigella, Clostridium botulinum*, nu este admisă în nici un produs alimentar deoarece acestea produc consumatorilor boli grave. Alte microorganisme potențial patogene ca *Bacillus cereus, Staphylococcus aureus*, pot fi întâlnite frecvent în unele alimente, iar prezența lor în anumite limite restrânse poate fi tolerată.

c. Microorganismele-agenți de alterare, reprezentate de bacterii psihrofile, proteolitice,

lipolitice, lactice, sporulate aerobe, sporulate anaerobe sulfito-reducătoare, butirice, drojdii osmotolerante, drojdii. Acest grup de microorganisme se determină pentru stabilirea cauzelor alterării unor produse alimentare și pentru prevenirea acesteia.

Subiectul nr. 7

Enunț: Definiți metodele directe și cele indirecte folosite în analiza microbiologică a produselor alimentare.

Rezolvare:

Metodele directe de determinare a diferitelor grupe de microorganisme în produsele alimentare sunt acele metode prin care microorganismele din alimente sunt cultivate pe medii de cultură sterile, în condiții optime de temperatură, după un anumit timp de incubare, putându-se evidenția în mod direct creșterea lor pe aceste medii de cultură. Având în vedere că pentru creșterea pe medii de cultură sterile, microorganismele au nevoie de un anumit timp de incubare la temperatură optimă de minim 24-48 de ore, aceste metode de determinare necesită mai mult timp.

Metodele indirecte de determinare a diferitelor grupe de microorganisme, în produsele alimentare sunt acele metode prin care microorganismele din alimente sunt puse în evidență indirect, prin intermediul produșilor de metabolism sau a enzimelor pe care le produc. Acești produși de metabolism, ai microorganismelor din alimente, sunt puși în evidență prin folosirea unor substanțe ce produc o reacție de culoare cu aceștia. În multe cazuri prezența microorganismelor, prin metode indirecte, poate fi pusă în evidență direct în produsul alimentar, folosindu-se diferite substanțe de contrast. Un exemplu în acest sens este determinarea încărcării cu microorganisme a laptelui cu resazurina sau cu albastru de metilen. Metodele indirecte sunt metode mai rapide decât cele directe, necesitând câteva ore.

Subiectul nr. 8

Enunț: Definiți și motivați realizarea diluțiilor zecimale ale probelor în analiza microbiologică a produselor alimentare.

Rezolvare:

Diluțiile zecimale ale probei de aliment reprezintă diluarea acesteia din zece în zece mililitri. Acestea se fac în eprubete sterile, prevăzute cu dopuri de vată, ce conțin câte 9 ml de apă distilată sterilă. În prima eprubetă se pune 1ml (1 g) din proba de aliment, obținându-se diluția 10^{-1}. Din prima eprubetă cu diluția 10^{-1}, după omogenizare, se ia 1 ml și se pune în cea de-a doua eprubetă ce conține 9 ml de apă distilată sterilă, obținându-se diluția 10^{-2}, procedându-se la fel în continuare. Diluțiile zecimale se utilizează pentru inoculare pe medii de cultură, pentru obținerea coloniilor izolate de microorganisme și pentru determinarea numărului cel mai probabil de microorganisme.

Subiectul nr. 9

Enunț: Definiți aflatoxinele și motivați necesitatea analizei mucegaiurilor toxicogene din anlimente.

Rezolvare:

Aflatoxinele reprezintă un grup de substanțe extrem de toxice ce fac parte din grupul micotoxinelor, sintetizate de specii de mucegaiuri cum sunt *Aspergillus flavus, A. parasiticus*. Aceste mucegaiuri pot infecta și pot crește pe alimente și pe furajele animalelor, ajungând astfel la consumatori. Aflatoxinele principale: B1 (cea mai toxică), G1, M, sunt substanțe termostabile ce se găsesc în substraturile colonizate de genul *Aspergillus*, dar trec și în laptele animalelor intoxicate din furaje, sub formă de compuși hidroxilați. Aflatoxinele au activitate toxică, mutagenă, teratogenă și cancerigenă, fiind în primul rând hepatotoxice și precarcinogene, inducând formarea de tumori primitive ale ficatului (carcinom hepatocelular).

În analiza microbiologică a alimentelor, metoda de analiză se bazează pe cultivarea mucegaiurilor

izolate din alimente sau furaje, sub formă de culturi pure, pe mediu optim pentru elaborarea aflatoxinelor, și determinarea calitativă sau semicalitativă a micotoxinelor prin cromatografie și studiu în lumină UV cu o lungime de undă de 365 nm.

Subiectul nr. 10

Enunț: Definiți bacteriile coliforme, motivați importanța analizei lor în analiza microbiologică a produselor alimentare cât și principiul metodelor de determinare.

Rezolvare:

Bacteriile coliforme sunt bacterii ce fac parte din grupul *Enterobacteriaceae* și reprezintă microorganisme-indicatori igienico-sanitari, numărul lor arătând cât de salubre au fost condițiile de recoltare și prelucrare a alimentelor.

Metoda pentru determinarea bacteriilor coliforme include teste prezumtive, de confirmare și teste complete, bazate în primul rând pe capacitatea acestor bacterii de a fermenta lactoza, cu producere de acid lactic, CO_2, H_2, în 48 de ore la 35^0C, asociate cu alte proprietăți biochimice.

CHIMIA ALIMENTELOR

Subiectul nr. 1

Enunț: Etapele instalării rigidităţii musculare.

Rezolvare:

După sacrificarea animalului, prin încetarea circulaţiei sanguine încetează şi aprovizionarea cu oxigen a acestuia. Cu toate acestea, structurile vii ale muşchiului continuă şa funcţioneze pentru un anumit timp. Acum activitatea fibrei musculare depinde de rezervele sale energetice capabile să regenereze ATP: glicogenul şi fosfocreatina.

In momentul încetării aprovizonării cu oxigen încep să acţioneze condiţiile anaerobe. Compuşii fosforici bogaţi în energie (creatinfosfat, ATP şi ADP) sunt degradaţi. Singura sursă de energie rămâne glicoliza (degradarea anaerobă a hidraţilor de carbon) care este dependentă de pH, temperatură şi de prezenţa în muşchi a glicogenului. Degradarea glicogenului cu formare de acid lactic determină scăderea pH-ului muşchiului de la 6,5 iniţial la mai puţin de 5,8 numit „pH ultim" şi valoarea sa este determinată de oprirea glicolizei.

Când cantitatea de glicogen este redusă se formează mai puţin acid lactic, ceea ce creşte pericolul dezvoltării bacteriilor de putrefacţie care se înmulţesc în mod deosebit în mediul alcalin.

In muşchiul post-sacrificare, prin dispariţia progresiva a ATP-ului se instalează rapid starea de contracţie prin formarea de actomiozină: muşchiul intră în rigiditate (rigor mortis) care este completă atunci când fibra musculară nu mai poate resintetiza ATP.

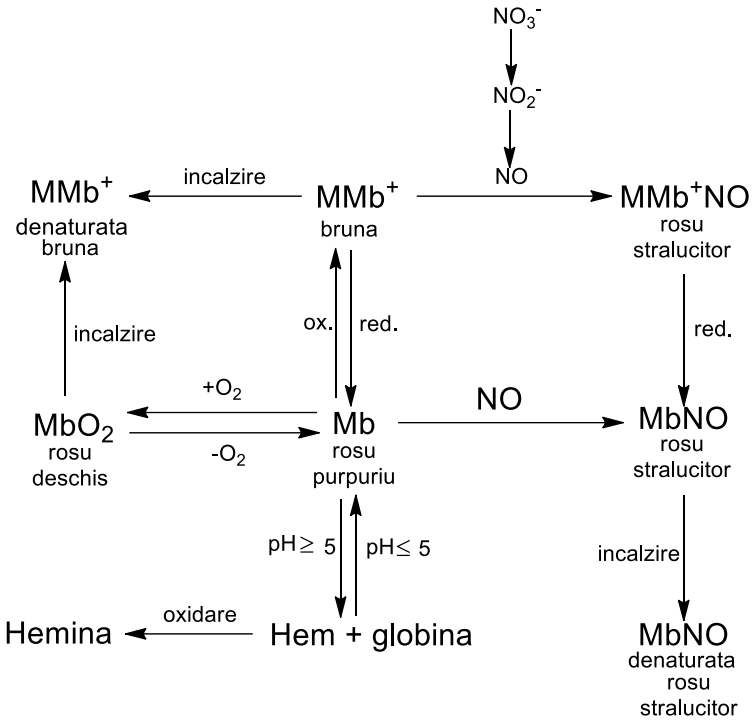
Viteza de scădere a pH-ului şi valoarea pH-ului ultim sunt importante pentru capacitatea cărnii de reţinere a apei şi de aceea pentru calitatea ei. Cu cât răcirea post-mortem este mai rapidă şi mai intensă, muşchii cărnii respective vor avea o capacitate mai mare de reţinere a apei decât în cazul răcirii lente.

Scăderea rapidă a ATP-ului şi a pH-ului duc la scăderea capacităţii de reţinere a apei şi determină apariţia defectelor cărnii: muşchii devin pali, moi şi exudează (picură): carne PSE.

Subiectul nr. 2

Enunț: Relaţia dintre mioglobină şi adausul de azotiţi în formarea şi stabilizarea culorii cărnii.

Rezolvare:



Subiectul nr. 3

Enunț: Ouă: formarea spumei şi coagularea termică

Rezolvare:

Coagularea termică

Fenomenul de coagulare termică este folosit pentru a indica procesul de denaturare termică şi de agregare a proteinelor din albuş şi gălbenuş. Denaturarea implică scindarea legăturilor de hidrogen, desfacerea structurii elicale a lanţurilor polipeptidice şi expunerea grupărilor reactive spre exterior. Proteinele denaturate interacţionează rapid prin intermediul unor noi legături fizice şi chimice, formând agregate proteice care pot participa la formarea unei reţele tridimensionale – un gel. Agregarea proteinelor denaturate se face prin interacţiuni hidrofobe, electrostatice sau punţi disulfitice.

Toate proteinele coagulează, mai puţin ovomucoidul şi fosvitina. Datorită posibilităţii de coagulare, ouăle sunt folosite ca „agenţi de legare" în alimente.

Formarea spumei

Albuşul formează prin batere o spumă care încorporează aer şi este utilizată ca „agent de susţinere" în multe produse alimentare. Datorită creşterii suprafeţei de contact la interfaţa lichid-aer proteinele denaturează si formează agregate. Ovomucina formează un film de material insolubil între lamelele de lichid şi bulele de aer stabilizând spuma. La aceasta contribuie şi globulinele prin creşterea vâscozităţii şi scăderea tensiunii superficiale.

Particulele de proteine agregate contribuie la stabilizarea spumei şi prin reţinerea apei în lamele şi asigurarea unei rigidităţi şi elasticităţi structurale.

Subiectul nr. 4

Enunț: Procese post-mortem în cazul peştilor: producerea de mucus, autoliza, alterarea.

Rezolvare:

Producerea mucusului: Pielea peştilor este acoperită cu o substanţă proteică – mucus – care uşurează alunecarea în apă, împiedică pătrunderea substanţelor străine din afară, fereşte în cazul iernării în

nămol de uscarea pielii, are rol bactericid. Este secretat de glandele mucoase repartizate în ţesutul epitelial. După moartea peştelui mucusul intră în descompunere pe de o parte datorită naturii sale glicoproteice, iar pe de altă parte datorită faptului că reţine uşor microorganismele care se găsesc în apă. Din acest motiv mucusul trebuie eliminat cât mai rapid şi mai complet de pe suprafaţa peştelui.
Autoliza: După încetarea rigidităţii începe procesul de autoliză sub acţiunea enzimelor proprii ţesutului muscular – catepsine. Având o activitate proteolitică ridicată catepsinele produc scindări profunde şi foarte rapide cu formare de peptone, polipeptide, aminoacizi. In urma acestor scindări carnea peştelui se înmoaie şi se crează condiţiile propice pentru alterare. Concomitent se produce şi hidroliza trigliceridelor cu eliberare de acizi graşi uşor degradabili prin autooxidare. Autoliza este sinonimă cu maturarea dar în cazul peştilor este un proces nedorit (nu poate fi stabilită o demarcaţie între autoliză şi stadiul incipient de putrefacţie).
Alterarea: Microorganismele care pătrund în carnea peştelui provin fie din mucusul de pe suprafaţa peştelui, fie din tractul digestiv, care în timpul stocării devine permeabil pentru microorganisme sub acţiunea enzimelor proteolitice. O altă acle este infectarea în timpul diferitelor operaţii tehnologice. Alterarea este produsă de specii aerobe, anaerobe sau patogene (din apele reziduale).

La peştele de apă dulce şi marin alterarea decurge în două stadii:

- stadiul primar, care poate fi consecinţa autolizei şi în care se formează aminoacizi, polipeptide, peptone

stadiul secundar, care are loc numai sub acţiunea bacteriilor şi în care se formează amine, indol, H_2S, mercaptani, scatol

Subiectul nr. 5

Enunț: Care sunt principalele fracţiuni proteice din lapte, cu caracteristicile lor.

Rezolvare:

Proteinele din lapte conţin trei fracţiuni principale:

- ***fracţiunea caseinelor*** formată dintr-un complex de fosfoproteine care precipită din laptele degresat la pH=4,6 şi la 20°C, sau sub acţiunea unei enzime. Reprezintă fracţiunea azotoasă cea mai abundentă din lapte (75-85% din totalul proteinelor)
- ***fracţiunea proteinelor din zer*** sau proteinele solubile este formată dintr-un amestec de holoproteine şi glicoproteine (majoritatea au proprietăţile albuminelor şi globulinelor) care pot fi diferenţiate genetic. Este o fracţiune termolabilă, putând fi precipitată la temperaturi sub 100°C
- ***fracţiunea proteoze-peptone*** reprezentată de substante glicoproteice cu masă moleculară intermediară între cea a proteinelor şi a peptidelor.

Subiectul nr. 6

Enunț: Cereale: formarea şi caracteristicile glutenului.

Rezolvare:

Proteinele glutenului

Sunt formate din fracţiunea gliadinică şi gluteninică în raport de 2:3. Ambele fracţiuni conţin fragmente proteice cu un conţinut ridicat de Pro şi Gln. Funcţie de solubilitatea în soluţie apoasă alcoolică avem: gliadinele solubile şi gluteninele insolubile. Ele sunt responsabile de proprietăţile de panificaţie ale grâului, deci de caracteristicile aluatului: capacitatea de absorbţie a apei, coeziune, vâscozitate (gliadinele) şi elasticitate (gluteninele).
Gluteninele reprezintă aproximativ 40% din proteinele grâului şi sunt formate din agregate cu masă moleculară mare, unite prin legături covalente (punţi S-S) sau nu. Proprietăţile de panificaţie depind mai mult de fracţiunea gluteninică cu masă mare.
Legăturile necovalente (de hidrogen, ionice, hidrofobe) sunt importante pentru agregarea gliadinelor şi gluteninelor fiind direct implicate în structura şi proprietăţile aluatului.
La amestecarea făinii de grâu cu apă în raport de 3:1 se obţine aluatul cu proprietăţi vâscoelastice, ale

cărui caracteristici sunt atribuite proteinelor componente.
După cum se ştie, făina de grâu conţine două fracţiuni proteice distincte:

- *proteinele solubile* (cam 20% din totalul proteinelor) formate din enzime cu structură albuminică şi globulinică şi unele glicoproteine minore şi care nu contribuie la proprietăţile aluatului
- *proteinele insolubile* (de depozit)

Proteina majoră de depozit a grâului este **glutenul**. Acesta este un amestec heterogen de proteine, mai ales gliadine şi glutenine cu solubilitate limitată în apă. Lor li se datorează formarea aluatului vâscoelastic capabil să încorporeze aer în timpul fermentării (dospirii). Datorită conţinutului scăzut de aminoacizi polari, solubilitatea în apă a glutenului este scăzută. Aproximativ 30% din resturile de aminoacizi sunt hidrofobe, contribuind mult la formarea de agregate proteice prin interacţiuni hidrofobe şi la legarea de lipide şi alte substanţe nepolare. La proprietăţile de coeziune-adeziune ale aluatului contribuie legăturile de hidrogen dintre Glu şi resturile hidroxil ale polipeptidelor glutenului.

Subiectul nr. 7

Enunţ: Cereale: modificări fizice şi chimice care au loc la depozitarea pâinii.

Rezolvare:

Calităţile pâinii se modifică rapid la depozitare. Datorită absorbţiei umidităţii coaja se înmoaie şi îşi pierde luciul. Compuşii de aromă se evaporă sau sunt încorporaţi în elicea α-amilozei din miez, putând fi eliberaţi prin încălzirea pâinii. Cei mai labili participă la reacţii de oxidare etc.
Structura miezului se modifică mai lent. El se întăreşte, îşi pierde elasticitatea şi se sfărâmă mai uşor. Acesta poate fi şi un defect datorat fenomenului de retrogradare a amidonului (realinierea moleculelor de amidon din forma amorfă în cea semicristalină).
Simplificat, fenomenele implicate în stabilitatea pâinii pot fi rezumate astfel: în timpul coacerii gonflarea granulelor de amidon este limitată de conţinutul de apă. Gonflarea solubilizează amiloza care difuzează din granule şi se concentrează în faza apoasă în spaţiile libere dintre granulele gonflate. În perioada de răcire după coacere moleculele de amiloză încep să formeze un gel datorită capacităţii de a forma micele şi de a retrograda. Deci miezul pâinii proaspete este format din lanţuri de amiloză şi granule de amidon încastrate în care este reţinută amilopectina hidratată. În timpul depozitării au loc modificări în granulele gonflate de amidon. Moleculele de amilopectină separate prin hidratare încep să agrege prin ramificaţii, consolidând astfel granulele de amidon gonflate. Pentru îmbunătăţirea prospeţimii pâinii se folosesc emulgatori. Utilizarea emulgatorilor la coacere împiedică difuzia amilozei din granule, ele fixând lipidele. Nu are loc formarea de gel şi se menţine fineţea miezului. Şi lipidele polare afectează agregarea amilopectinei.

Subiectul nr. 8

Enunţ: Caracteristicile şi obţinerea uleiului de măsline.

Rezolvare:

Se obţine din pulpa fructului de măslin. Fructele dezintegrate sunt frământate pentru a elibera picăturile de ulei, uneori şi cu un adaus de sare. Uleiul este presat sau separate prin decantare gravitaţională. Calitatea uleiului este influenţată şi de gradul de coacere al fructelor, preferându-se fructele incomplete coapte, dar şi de durata de depozitare.
Presarea iniţială la rece duce la obţinerea uleiului "***extravirgin***" ($I_a \leq 0,8$) şi este de obicei urmată de extracţia uleiului prin presare la cald(~40°C). Din a doua presare se obţine uleiul de măsline "***virgin***" ($I_a < 2\%$). Uleiul de măsline calitatea" pur" presupune unele procesări ulterioare (filtrări, rafinări), iar cel "***extralight***" presupune prelucrări avansate şi mai păstrează foarte puţin din aroma de măsline. In general, uleiul de măsline brut, cu un conţinut ridicat de AG liberi şi care include şi uleiurile presate la cald nu este propriu consumului direct. El este fie rafinat, fie este destinat scopurilor tehnice.

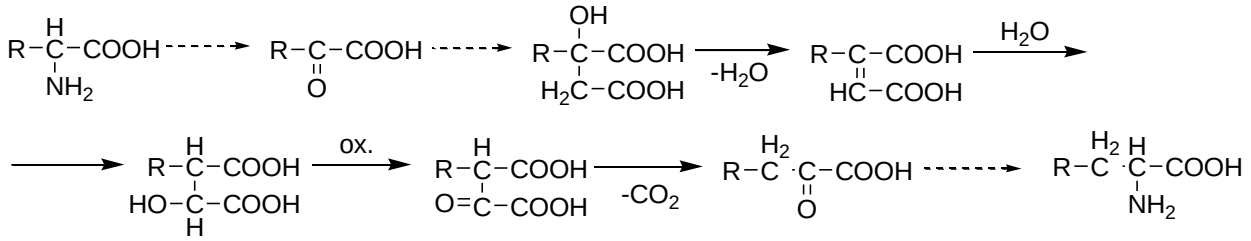
Subiectul nr. 9

Enunț: Căi de biosinteză ale aminoacizilor liberi din vegetale.

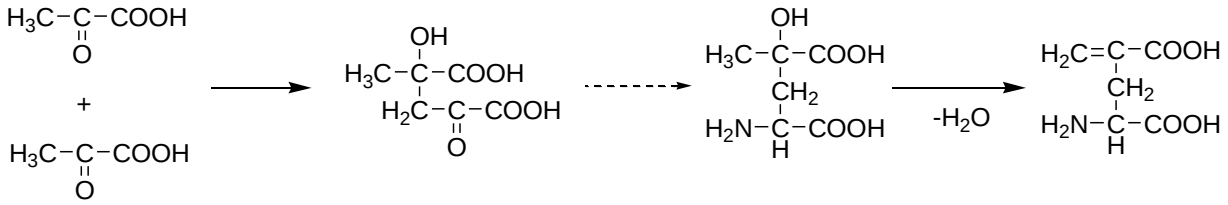
Rezolvare:

În afară de aminoacizii constituenţi ai proteinelor, vegetalele ca şi alte plante conţin un număr relativ ridicat de aminoacizi liberi. Biosinteza lor poate avea loc pe diferite căi:

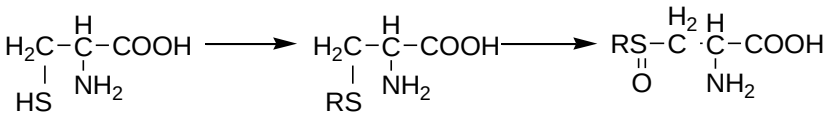
Omologii superiori ca homoserina, homometionina, acidul aminoadipic, se obţin printr-o secvenţă de reacţii



Acidul 4-metilenglutamic (arahide) se obţine din acid piruvic:



Unii precursori importanţi pentru aroma de ceapă, S-alchilcistein-sulfoxizi se obţin astfel:



Subiectul nr. 10

Enunț: Fructe: modificări ale ratei respiraţiei în timpul coacerii.

Rezolvare:

Intensitatea respiraţiei celulare este influenţată de gradul de dezvoltare al fructului. Respiraţia se intensifică în timpul maturării, fiind urmată de o uşoară scădere când fructul este complet copt. In unele fructe coacerea este asociată cu o reintensificare a respiraţiei denumită *creştere climacterică*. Cantitatea maximă de CO_2 se produce în *etapa climacterică*. Funcţie de fruct, aceasta poate avea loc înainte sau după recoltare. Pentru mere şi tomate această etapă are loc la scurt timp după recoltare, fiind însoţită de o crestere a cantităţii de etenă formate.

Intensificarea respiraţiei climacterice este atât de specifică, încât fructele se clasifică în:

- **fructe de tip climacteric**
- **fructe de tip neclimacteric** (în general se coc pe plantă şi nu conţin amidon)

Fructele pot fi clasificate şi după comportamentul respirator după recoltare:

Tipul I: în timpul coacerii are loc o uşoară scădere în formarea CO2 (citrice)

Tipul II: are loc o creştere temporară a formării de CO2, fructul fiind complet copt după ce această creştere atinge un maxim (avocado, banane, mango, tomate)

Tipul III: formarea de CO2 este maximă în tim pul etapei de coacere deplină până la supracoacere (căpşuni, piersici)

In pielea fructelor au loc schimbări ale permeabilităţii. Cu cresterea "vârstei" cuticula pielii devine mai groasă, mai puternic impregnată cu uleiuri şi ceruri. Permeabilitatea totală scăzând, concentraţia CO_2 în fruct creşte. Există trei explicaţii posibile luate în considerare pentru intensificarea formării de CO_2:

- Prima este legată de intensificarea biosintezei proteinelor cuplată cu creşterea consumului de ATP, aceasta stimulând intensificarea respiraţiei.
- A doua: se presupune ca sursă adiţională de CO_2 decarboxilarea malatului şi piruvatului
- O a treia posibilitate este decuplarea parţială a respiraţiei de fosforilare de către un decuplant necunoscut.

OPERAȚII UNITARE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Subiecte teoretice

T1. Principiul de măsurare a vâscozității dinamice a lichidelor cu vâscozimetrul Hoppler. Precizați două unități de măsură ale vâscozității dinamice și relația dintre ele.

Răspuns: principiul de funcționare al vâscozimetrului Hoppler constă în determinarea timpului de cădere a unei bile metalice sau de sticlă, cu diametrul bine determinat, într-un tub cilindric înclinat, pe o distanță bine determinată. Vâscozitatea dinamică η se calculează cu relația:

$$\eta = K \cdot (\rho_b - \rho_l) \cdot \tau$$

în care: K- constanta bilei, ρ_b, ρ_l - densitatea bilei, respectiv a lichidului, τ - timpul de cădere a bilei.

Unități de măsură pentru vâscozitatea dinamică:

- $[\eta]_{SI}$ = Pa.s ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)
- $[\eta]_{CGS}$ = P (Poise) ($g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$)
- 1 P = 10^{-1} Pa.s.

T2. Scrieți expresia presiunii exercitate de o coloană de fluid cu înălțimea *h* și densitatea *ρ*. Definiți noțiunea de suprapresiune.

Răspuns: Expresia presiunii exercitate de o coloană de fluid cu înălțimea *h* și densitatea *ρ* este:

$$P = \rho \cdot g \cdot h$$

unde *g* este accelerația gravitațională.

Suprapresiunea (presiunea efectivă P_{efect}) reprezintă diferența pozitivă dintre presiunea absolută a unui fluid (P_{abs}) și o presiune absolută de referință (presiunea atmosferică P_{atm}):

$$P_{efect} = P_{abs} - P_{atm}$$

T3: Pierderea de presiune prin frecare în conducte drepte - relație matematică, semnificația mărimilor și unitățile lor de măsură. Dați 5 exemple de rezistențe locale posibil a fi întâlnite pe o rețea hidraulică.

Răspuns: pierderea de presiune prin frecare se calculează cu relația:

$$\Delta P_{fr} = \lambda \cdot \frac{L}{d_{ech}} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad \text{(Pa sau N/m}^2\text{)}$$

unde: λ - coeficient de frecare; L, d_{ech} - lungimea, respectiv diametrul echivalent ale spațiului de curgere, m; ρ - densitatea fluidului, kg/m^3; w- viteza fluidului, m/s.

Rezistențe locale: intrare în țeavă, îngustări bruște de secțiune, coturi la 90°, robinete/ventile, instrumente pentru măsurarea debitului (diafragmă).

T4. Filtrarea – definiție, forță motoare și ecuația filtrării.

Răspuns: Filtrarea este operația de separare a fazelor unui amestec eterogen solid-fluid, prin reținerea particulelor solide pe un mediu poros, prin care poate trece numai faza lichidă. Forța motoare a procesului este diferența de presiune dintre cele două fețe ale mediului filtrant.

Ecuaţia filtrării:

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

în care: V – volumul specific de filtrat (m^3/m^2), definit ca raport între volumul de filtrat V_f (m^3) și aria suprafeței filtrante A_f (m^2); C – constanta pânzei, m^3/m^2; K – constanta precipitatului, m^3/s; τ- timpul de filtrare, s.

T5. Scrieți expresia diferenței utile de temperatură într-un evaporator.
Răspuns: Diferența utilă de temperatură într-un evaporator se calculează ca diferență între temperatura aburului de încălzire (t_{ab}) și temperatura de fierbere a soluției (t_{fierb}): $\Delta t_{util} = t_{ab} - t_{fierb}$

T6. Scrieți relația pentru calcul suprafeței de transfer termic a unui schimbător de căldură multitubular și precizați modalitățile de dispunere a țevilor pe plăcile tubulare.
Răspuns: suprafața de transfer termic a unui schimbător de căldură multitubular (A) se calculează cu relația:

$$A = n \cdot \pi \cdot d_{med} \cdot L$$

unde: n- numărul de țevi, d_{med}, L - diametrul mediu, respectiv lungimea țevilor.

Repartizarea țevilor pe plăcile tubulare se poate face: a) după hexagoane; b) după pătrate; c) după cercuri concentrice.

T7. Bilanțul termic al evaporării simple.
Răspuns:

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

- căldura cedată de aburul primar: $Q_{ced.ab.primar} = m_{ab} \cdot r_{ab} \cdot (1 - u)$; m_{ab} - debitul de abur, kg/s; r_{ab} - căldura latentă de vaporizare, J/kg, u -umiditatea aburului;

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

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

unde: m_i – debitul de soluție diluată, kg/s; c_i - căldura specifică a soluţiei diluate, $J/kg \cdot K$, t_i- temperatura de intrare a soluţiei diluate în evaporator, ^oC; t_f - temperatura de fierbere a soluţiei, ^oC

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

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

în care: K – coeficient total de transfer termic, $W/m^2 \cdot K$, A- suprafaţa de transfer termic a evaporatorului, m^2, Δt_{util} - diferenţa utilă de temperatură (diferenţa între temperatura aburului primar şi temperatura de fierbere a soluţiei), ^oC, τ - timpul, s.

-căldura pierdută $Q_{pierdut.}$

T8. 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).

T9. 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.

T10. Definiți consumul specific de aer, respectiv, debitul de aer pentru un uscător teoretic.
Răspuns: 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 a aerului considerată la intrarea acestuia în uscător $x_{in.}$ şi ieşirea din uscător x_f :

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

Debitul de aer necesar uscării se calculează cu relația:

$$L = l \cdot U$$

unde U reprezintă debitul de umiditate îndepărtată din materialul supus uscării.

Aplicații

A1. Prin spațiul intertubular al unui schimbător de căldură cu țevi coaxiale (tip "țeavă în țeavă") curg 3.5 m^3/h acid acetic 50% la temperatura de 40°C. Să se aprecieze tipul regimului de curgere. Se cunosc: diametrul țevii exterioare 54 x 3 mm, diametrul țevii interioare 28 x 2 mm. Proprietățile acidului la temperatura de lucru sunt: densitate 1042 kg/m^3, vâscozitate dinamică 1.35 mPa.s.
Răspuns: Aprecierea regimului de curgere se face din valoarea cifrei Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d_{ech} \cdot \rho}{\eta}$$

- viteza acidului se calculează din valoarea debitului volumic V (m^3/s) și a secțiunii de curgere S (m^2):

$$w = \frac{V}{S} = \frac{V}{0.785 \cdot \left(D_i^2 - d_e^2\right)} = \frac{3.5}{3600 \cdot 0.785 \cdot \left(0.048^2 - 0.028^2\right)} = 0.82 \; m/s$$

- diametrul echivalent d_{ech} al spațiului dintre țevi se calculează cu relația:

$$d_{ech} = D_i - d_e = 48 - 28 = 20\,mm$$

unde D_i este diametrul interior al țevii exterioare ($D_i = 54 - 2 \cdot 3 = 48\,mm$), iar d_e este diametrul exterior al țevii interioare (28 mm).

$$\mathrm{Re} = \frac{0.82 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 1042}{1.35 \cdot 10^{-3}} = 12658 > 10^4$$

Întrucât Re $>10^4$, regimul de curgere al acidului este turbulent.

A2. Să se calculeze debitul orar de abur cu presiunea 1 ata (r_{ab} = 2264 kJ/kg) necesar pentru încălzirea a 3.6 t/h benzen de la temperatura inițială 15°C până la temperatura finală 75°C. Căldura pierdută reprezintă 4% din căldura cedată de abur, iar căldura specifică a benzenului la temperatura medie este 1800 J/kg.K.

Răspuns: Ecuația bilanțului termic este:

$$Q_{cedat\ abur} = Q_{primit\ \ benzen} + Q_{pierdut} = Q_{transmis}$$

$$Q_{primit\ benzen} = m_b \cdot c_b \cdot (t_f - t_i) = \frac{3.6 \cdot 10^3}{3600} \cdot 1800 \cdot (75 - 15) = 108\ kJ/s$$

$$Q_{cedat\ abur} = 108 + \frac{4}{100} \cdot Q_{cedat\ abur}$$

$$\Rightarrow Q_{cedat\ abur} = \frac{108}{0.96} = 112.5\ kJ/s$$

$$Q_{cedat\ abur} = m_{ab} \cdot r_{ab}$$

$$\Rightarrow m_{ab} = \frac{Q_{cedat\ abur}}{r_{ab}} = \frac{112.5}{2264} = 0.0497\,\frac{kg}{s} = 178.9\,\frac{kg}{h}$$

A3. Se supune concentrării prin evaporare la presiune atmosferică o soluție apoasă cu concentrația inițială 7.5% masă, rezultând 450 kg/h soluție finală. Temperatura inițială a soluției este 43°C, temperatura de fierbere 103°C, iar căldura necesară evaporării este 473 kW. Să se determine: a) concentrația finală a soluției; b) căldura necesară încălzirii soluției până la temperatura de fierbere. Se cunosc: căldura specifică a soluției diluate 3875 J/kg.K, căldura latentă de vaporizare a apei la temperatura de fierbere a soluției 2253 kJ/kg.

Răspuns: din căldura necesară evaporării soluției se calculează debitul de vapori secundari (W):

$$W = \frac{Q_{evap}}{r^{t_f}} = \frac{473}{2253} = 0.21\,\frac{kg}{s} = 756\,\frac{kg}{h}$$

Debitul de soluție diluată se calculează din bilanțul de materiale global:

$$m_i = m_f + W = 450 + 756 = 1206\,\frac{kg}{h}$$

Concentrația finală a soluției se stabilește din bilanțul de materiale parțial:

$$x_f = x_i \cdot \frac{m_i}{m_f} = 7.5 \cdot \frac{1206}{450} = 20.1\%$$

Căldura necesară încălzirii soluției diluate de la temperatura inițială până la temperatura de fierbere este: $Q_{incalz.} = m_i \cdot c_i \cdot (t_f - t_i) = \frac{1206}{3600} \cdot 3875 \cdot (103 - 43) = 77.9\ kW$

A4. Un lichid este răcit de la 90°C până la 48°C cu apă care circulă în a) contracurent; b) echicurent și are temperatura inițială 18°C. Să se calculeze diferența medie de temperatură între lichide în cele două cazuri, știind că apa se încălzește până la 35°C.

Răspuns:

a) circulație în contracurent

$$t_{c,i} = 90^{o}C \rightarrow t_{c,f} = 48^{o}C$$

$$t_{r,f} = 35^{o}C \leftarrow t_{r,i} = 18^{o}C$$

$$\Delta t_{\max} = t_{c,i} - t_{r,f} = 90 - 35 = 55^{o}C$$

$$\Delta t_{\min} = t_{c,f} - t_{r,i} = 48 - 18 = 30^{o}C$$

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{\ln \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}} = \frac{55-30}{\ln \frac{55}{30}} = 41.2^{o}C$$

b) circulație în echicurent

$$t_{c,i} = 90^{o}C \rightarrow t_{c,f} = 48^{o}C$$

$$t_{r,i} = 18^{o}C \rightarrow t_{r,f} = 35^{o}C$$

$$\Delta t_{\max} = t_{c,i} - t_{r,i} = 90 - 18 = 72^{o}C$$

$$\Delta t_{\min} = t_{c,f} - t_{r,f} = 48 - 35 = 13^{o}C$$

$$\Delta t_{med} = \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{\ln \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}} = \frac{72-13}{\ln \frac{72}{13}} = 34.5^{o}C$$

A5. O suspensie apoasă cu concentrația 10% masă fază solidă cu densitatea 1600 kg/m^3 se filtrează la presiune atmosferică pe un filtru presă industrial având 33 de rame cu dimensiunile l x l= 0.65 x 0.65 m și grosimea 20 mm. Filtrarea se conduce până la umplerea ramelor, precipitatul este omogen și are umiditatea 17.5%. Să se stabilească bilanțul de materiale al filtrării.

Răspuns: se calculează densitatea suspensiei (ρ_{susp}), respectiv a precipitatului (ρ_{pp}), ținând cont de concentrația suspensiei (x), umiditatea precipitatului (u) și densitățile solidului (ρ_s), respectiv fazei lichide:

$$\frac{1}{\rho_{susp}} = \frac{x}{\rho_s} + \frac{1-x}{\rho_{apa}} = \frac{0.1}{1600} + \frac{1-0.1}{1000} \Rightarrow \rho_{susp} = 1039 \, {}^{kg}\!/_{m^3}$$

$$\frac{1}{\rho_{pp}} = \frac{1-u}{\rho_s} + \frac{u}{\rho_{apa}} = \frac{1-0.175}{1600} + \frac{0.175}{1000} \Rightarrow \rho_{pp} = 1448 \, {}^{kg}\!/_{m^3}$$

- volumul precipitatului se calculează din dimensiunile și numărul ramelor:

$$V_{pp} = l \cdot l \cdot \delta \cdot n = 0.65^2 \cdot 0.02 \cdot 33 = 0.279 \, m^3$$

- masa de precipitat:

$$m_{pp} = \rho_{pp} \cdot V_{pp} = 1448 \cdot 0.279 = 404 \, kg$$

- masa de solid din precipitat:

$$m_s = (1-u)\cdot m_{pp} = (1-0.175)\cdot 404 = 333.3\,kg$$

- masa de suspensie:

$$m_{susp} = \frac{m_s}{x} = \frac{333.3}{0.1} = 3333\,kg$$

- volumul de suspensie:

$$V_{susp} = \frac{m_{susp}}{\rho_{susp}} = \frac{3333}{1039} = 3.21\,m^3$$

- masa de filtrat: $m_f = m_{susp} - m_{pp} = 3333 - 404 = 2929\,kg$

- volumul de filtrat: $V_f = \frac{m_f}{\rho_f} = \frac{2929}{1000} = 2.929\,m^3$

AUTOMATIZĂRI ŞI OPTIMIZĂRI ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Subiectul nr. 1

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

Rezolvare:

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.

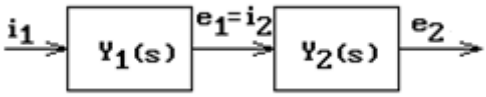
Orice element component din cadrul sistemului automat în interiorul căruia se transmite o anumită informaţie se numeşte element de reglare.

Subiectul nr. 2

Enunț:Conectarea în serie a două elemente de reglare: caracteristica; schema bloc; expresia funcției de transfer. Specificați semnificația notațiilor.

Rezolvare:

Două elemente de reglare sunt conectate în serie în situația în care variabila de ieșire a unui element de reglare constituie variabila de intrare pentru elementul următor.



$Y(s)_2 = Y_1(s) \cdot Y_2(s)$

i_1, i_2 – mărimea de intrare a primului element de reglare, respectiv a celui de-al doilea;

e_1, e_2 – mărimea de ieșire a primului element de reglare, respectiv a celui de-al doilea;

$Y_1(s)$, $Y_2(s)$ – funcția de transfer a primului element de reglare, respectiv a celui de-al doilea;

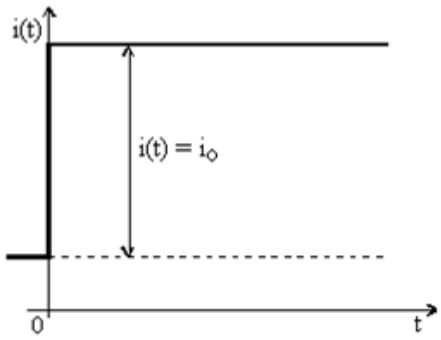
$Y(s)_2$ – funcția de transfer a celor două elemente conectate în serie.

Subiectul nr. 3

Enunț: Semnalul treaptă.

Rezolvare:

Variaţia în salt a variabilei de intrare, după care rămâne constantă la noua valoare, se numeşte semnal treaptă.



Semnalul treaptă este caracterizat prin următoarele relaţii:

$i(t) = 0$ pentru $t < 0$

$i(t) = i_0$ pentru $t > 0$

Variaţia variabilei de ieşire, provocată de semnalul treaptă, se numeşte răspuns la semnal treaptă.

Subiectul nr. 4

Enunț: Definiți comportarea statică și dinamică.

Rezolvare:

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 relații 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.

Subiectul nr. 5

Enunț: Care este rolul dispozitivului de automatizare? Care sunt elementele sate funcționale de bază?

Rezolvare:

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.

Subiectul nr. 6

Enunț: Care sunt cele mai frecvent utilizate traductoare de temperatură? Care este principiul lor de funcţionare?

Rezolvare:

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.

Subiectul nr. 7

Enunț: Definiți noțiunea de model matematic.

Rezolvare:

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului.

Subiectul nr. 8

Enunț: Prezentați forma generală a bilanțului de materiale.

Rezolvare:

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

Subiectul nr. 9

Enunț: Definiți noțiunile: model de amestecare ideală și model de deplasare ideală (curgere tip piston).

Rezolvare:

- modelul de amestecare ideală – se caracterizează prin faptul că în interiorul sistemului nu există gradient de proprietate ca urmare a amestecării perfecte a masei materiale. Prin urmare, se consideră că în întreg volumul reactorului atât concentrația componenților cât și temperatura sunt aceleași. Exemplu: vase de reacție cu amestecare puternică a masei materiale;

- modelul de deplasare ideală (curgere tip piston) - se caracterizează prin faptul că în direcția deplasării nu există nici un fel de amestecare, iar în direcția perpendiculară deplasării există amestecare perfectă. Exemplu: reactoare tubulare de diametru mic si lungime mare.

Subiectul nr. 10

Enunț: Definiți modul de operare a reactorului cu amestecare de tip șarjă.

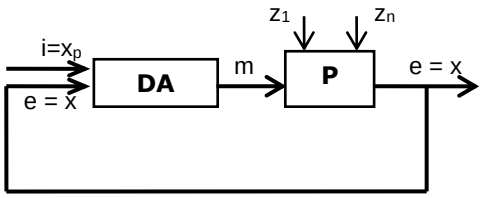
Rezolvare:

În cazul reactorului cu amestecare de tip șarjă toți reactanții sunt introduși în momentul inițial. Pe parcursul reacției concentrația reactanților descrește, iar cea a produșilor de reacție crește. Când reacția se termină (sau este întreruptă pentru a obține randamentul maxim în produs util), reactorul se golește și este pregătit pentru o nouă șarjă.

Aplicaţie nr. 1

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

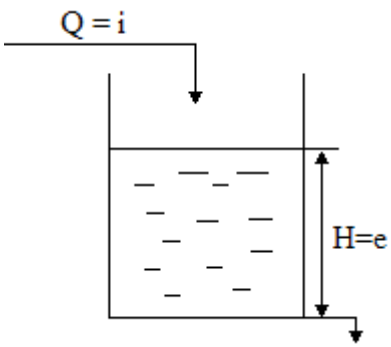
Rezolvare:



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.

Aplicaţie nr. 2



Enunţ: 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.**

Rezolvare:

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: $K = \frac{\Delta e}{\Delta i} = \frac{32-9{,}4}{27-9} = 1.25\frac{cm}{l/h}$

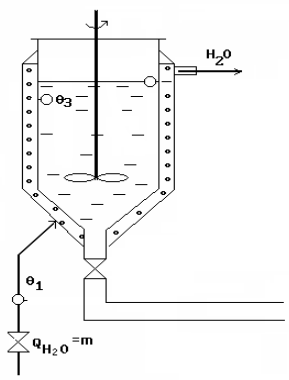
Ecuaţia comportării statice a vasului cu scurgere liberă este: H = 1.25·Q.

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.

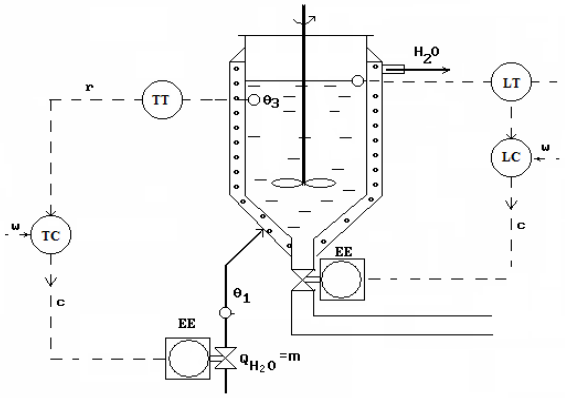
Ecuaţia comportării dinamice a vasului cu scurgere liberă este: $H(t) = 22 \cdot (1-\varepsilon^{-t/120})$.

Aplicaţie nr. 3

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



Rezolvare:



UTILAJE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Subiectul nr. 1

Enunț: Definiţi noţiunile de *funcţiune elementară* şi *element funcţional*. Daţi un singur exemplu concludent corespunzător acestor definiţii.

Rezolvare:

Funcţiunea elementară este operaţia simplă pe care trebuie să o îndeplinească un utilaj. Elementul funcţional reprezintă dispozitivul necesar pentru îndeplinirea acelei funcţiuni elementare.

Exemple:

funcţiune elementară	-	*elementul funcţional*
alimentarea	-	racord de alimentare
mărunţirea	-	valţurile concasorului

Subiectul nr. 2

Enunț: Care este scopul spălării în industria alimentară? Specificaţi care sunt principalele metode de spălare.

Rezolvare:

Spălarea materiilor prime face parte din operaţiile preliminare de curăţire a lor, înainte de intrarea în fabricaţie. Scopul este de îndepărtare a contaminanţilor care constituie un pericol pentru sănătatea consumatori lor sau nu sunt acceptaţi din punct de vedere estetic. Eficienţa procesului de spălarea trebuie să fie cât mai mare posibil, cu minimum de deşeuri din materialul util. Contaminanţii trebuie îndepărtaţi complet, pentru a nu recontamina produsul spălat. Procesul de spălare trebuie să evite degradarea produsului, iar volumul efluenţilor să fie minim.

Metode de spălare: înmuierea, stropirea, flotaţia.

Subiectul nr. 3

Enunț: Mărunţirea în industria alimentară: definiţie, scop şi factori de influenţă.

Rezolvare:

Mărunţirea se defineşte ca operaţia de divizare cu scopul de reducere a volumului individual al particulelor materiale sub acţiunea unor forţe mecanice sau hidraulice, cu scopul accelerării realizării unor faze tehnologice sau pentru a facilita comercializarea produsului respectiv.

Factorii care influenţează mărunţirea depind de materialul iniţial (cantitate, granulometrie, duritate, umiditate, etc.), de materialul final (forma şi structura particulelor, granulometrie, etc.), de maşina de mărunţit (modul şi durata de acţiune asupra materialului, gradul de mărunţire, uzura suprafeţelor active, numărul treptelor de mărunţit, tipul de transport al materialului, etc.), de consumul energetic, costul operaţiei, etc.

Subiectul nr. 4

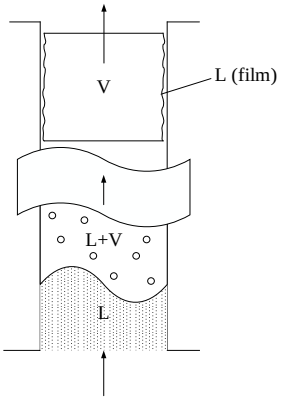
Enunț: Care sunt cele trei probleme fundamentale care apar la dimensionarea evaporatoarelor?

Rezolvare:

- Realizarea din punct de vedere constructiv a unui transfer de căldură cât mai eficient între agentul de încălzire şi soluţia de evaporat
- Separarea soluţiei concentrate de vaporii rezultaţi în proces
- Valorificarea energiei termice a produselor din procesul de evaporare: abur secundar, soluţie concentrată şi condens, care părăsesc evaporatorul

Subiectul nr. 5

Enunț: Descrieţi pe scurt modul de realizare al peliculei de lichid în evaporatorul pelicular tip Kestner.



Rezolvare:

Filmul se realizează prin acţiunea forţelor de frecare superficială pe suprafaţa interioară a ţevilor fierbătoare. Apariţia lui este consecinţă a evaporării unei cantităţi tot mai mare de lichid, ce determină o creştere a ponderii vaporilor, care prin coalescenţă împing lichidul spre perete, iar filmul ascendent rămâne constant datorită tensiunilor superficiale.

Subiectul nr. 6

Enunț: Definiţi noţiunea de *linie tehnologică, faza de fabricaţie, fluxul tehnologic, schema tehnologică.*

Rezolvare:

Linia tehnologică reprezintă totalitatea utilajelor necesare transformărilor fizice, chimice ale materiilor prime în produs finit.

Faza de fabricaţie este o parte componentă a procesului, care cuprinde totalitatea operaţiilor fizice şi chimice necesare obţinerii unui produs intermediar sau finit.

Fluxul tehnologic este o reprezentare schematică a operaţiilor la care sunt supuse materiile prime şi materialele auxiliare ce intervin într-o fază de fabricaţie sau proces tehnologic.

Schema tehnologică este o reprezentare schematică a succesiunii proceselor şi operaţiilor ce intervin la obţinerea unui intermediar sau produs finit.

Subiectul nr. 7

Enunț: În ce scop se realizează *bilanţul de materiale* (BM) şi *bilanţul termic* (BT)?

Rezolvare:

Controlul cantitativ al procesului tehnologic se realizează prin întocmirea bilanţurilor de materiale şi energetic, cu scopul de a evidenţia pierderile nejustificate de materiale şi energie, şi de a oferi datele necesare proiectării instalaţiilor.

Bilanţul de materiale stă la baza calculelor tehnologice pentru evaluarea numărului şi dimensiunilor principalelor aparate necesare procesului, în condiţiile unei capacităţi de producţie, într-o linie de fabricaţie.

Bilanţul termic are ca scop urmărirea fluxurilor termice, a consumului agenţilor termici, determinarea suprafeţei de transfer termic, găsirea unor soluţii optime pentru reducerea pierderilor de căldură în aparat sau pe traseu, alegerea materialelor de construcţie a aparatelor şi a materialelor pentru izolaţii adecvate, alegerea agenţilor termici potriviţi pentru condiţiile de lucru la o cantitate şi un preţ avantajos.

Subiectul nr. 8

Enunţ: Câtă cantitate de soluţie de alcool etilic şi de ce concentraţie se obţine, dacă se amestecă 200 Kg soluţie de etanol 50% cu 250 Kg soluţie de etanol 25%?

Rezolvare:

Se notează cu **M** cantitatea de soluţie obţinută şi cu **m** concentraţie ei.

Se pot scrie ecuaţiile (BM) general şi respectiv parţial pentru alcoolul etilic:

(BM) general: 200 + 250 = **M**

(BM) parţial: 0.5 x 200 + 0.25 x 250 = **m** x **M**

Rezolvand sistemul de două ecuaţii cu două necunoscute (**M** şi **m**) rezultă:

M = 450 Kg soluţie de aclool etilic obţinută

m = 36%

Subiectul nr. 9

Enunţ: Câtă cantitate de soluţie de alcool etilic de concentraţie 30% se amestecă cu 200 Kg soluţie de etanol 50% pentru a obţine 550 Kg soluţie de etanol. Ce concentraţie are soluţia finală?

Rezolvare:

Se notează cu **A** cantitatea de soluţie de 30% şi cu **c** concentraţie soluţiei finale.

Se pot scrie ecuaţiile (BM) general şi respectiv parţial pentru alcoolul etilic:

(BM) general: **A** + 200 = 550

(BM) parţial: 0.3 x **A** + 0.5 x 200 = **c** x 550

Rezolvand sistemul de două ecuaţii cu două necunoscute (**A** şi **c**) rezultă:

A = 350 Kg

c = 37.3%

Subiectul nr. 10

Enunţ: Câtă cantitate de soluţie de alcool etilic de concentraţie 35% se amestecă cu 150 Kg soluţie de etanol pentru a obţine 400 Kg soluţie de etanol de 40%. Ce concentraţie are soluţia a doua?

Rezolvare:

Se notează cu **A** cantitatea de soluţie de 35% şi cu **b** concentraţia celei de-a doua soluţii.

Se pot scrie ecuaţiile (BM) general şi respectiv parţial pentru alcoolul etilic:

(BM) general: **A** + 150 = 400

(BM) parţial: 0.35 x **A** + **b** x 200 = 0.4 x 400

Rezolvand sistemul de două ecuaţii cu două necunoscute (**A** şi **b**) rezultă:

A = 250 Kg

b = 36.25%

METODE CROMATOGRAFICE ȘI SPECTROSCOPICE

1. Ce este un spectru electronic al unui compus?

Răspuns: Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variației unui parametru legat de absorbția energie radiante din domeniul UV-VIZ (exemplu: absorbanță, transmitanță) în funcție de lungimea de undă sau de frecvență.

2. Ce este un cromofor în spectroscopia UV-VIZ? Dați exemple de cromofori.

Răspuns: Cromoforul din spectroscopia UV-VIZ se definește ca fiind partea dintr-o moleculă în care este aproximativ localizată o tranziție electronică ce este responsabilă de absorbția din regiunea ultraviolet-vizibilă a spectrului. Cromoforii din UV-VIZ sunt sisteme ce conține electroni de obicei n sau π: >C=C<, >C=O, >C=N, −C≡C−,−C≡N, −N=O etc.. Cromoforii UV-VIZ pot fi deci grupe funcționale cu duble sau triple legături și sisteme cu duble legături conjugate (poliene sau compuși aromatici).

3. Ce fel de tranziții au loc la iradierea moleculei cu radiație din domeniul UV-VIZ? Dați exemple.

Răspuns: La iradierea moleculei cu radiație din domeniul UV-VIZ au loc tranziții electronice. Exemple de tranziții electronice: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

4. Scrieți și definiți legea Beer-Lambert. Definiți fiecare termen și specificați unitățile de măsură.

Răspuns: Absorbanța unei fascicul de radiații monocromatice paralele într-un mediu izotropic omogen este direct proporțională cu lungimea de absorbție **l** și cu concentrația molară **c**.

$$A=\varepsilon \cdot l \cdot c;$$

4. A se numește absorbanța; este un parametru adimensional
5. ε este coeficientul molar de absorbție exprimată în [$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
6. l este grosimea probei exprimată în [*cm*]
7. c este concentrația molară a probei exprimată în [$mol \cdot dm^{-3}$]

5. Câte tipuri de vibrații întâlnim la o legătură chimică dintr-o moleculă atunci când este iradiată cu radiație din domeniul infraroșu?

Răspuns: O legătura chimică dintr-o moleculă poate avea doua tipuri de mișcări de vibrație :

1) vibrație de întindere, numită și **vibrație de valența**, întrucât are loc de-a lungul legăturii (a valenței) notată cu **ν**;

2) **vibrație de deformare** prin care se deformează unghiul valențelor notată cu **δ** atunci când deformarea unghiului de valența are loc în plan și cu **γ** când deformarea are loc în afara planului.

6. Exprimați cu ajutorul legii lui Hooke vibrația de valență ce apare de-a lungul unei legături chimice. Definiți fiecare termen al acestei relații și unitățile de măsură pentru fiecare.

Răspuns: Legea lui Hooke pentru vibrația de valență ce apare de-a lungul unei legături chimice este:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

unde $\tilde{\nu}$ este numărul de undă exprimat în [cm^{-1}], c este viteza luminii exprimată în [$cm \cdot s^{-1}$] (pentru a rezulta $\tilde{\nu}$ în cm^{-1}), k este constanta de forță (tăria legăturii) exprimată în [$N \cdot m^{-1}$], iar μ este masa redusă a celor 2 atomi. Masa redusă a unui sistem format din două particule cu masele m_1 și respectiv m_2, exprimate în [*k*g], este: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

7. Ce este un spectru RMN al unui compus?

Răspuns: Spectrul RMN al unui compus este reprezentarea grafică a absorbției de energie electromagnetică din domeniul undelor radio (ex.: 60 MHz÷1050 MHz) de către anumite nuclee ale moleculei în funcție de câmpul magnetic extern aplicat.

8. Ce reprezintă teoretic deplasarea chimică în spectroscopia RMN, ce indică ea, cum se determină practic pentru protoni și în ce unități se exprimă?

Răspuns: Diferența dintre frecvența de rezonanță a nucleului idealizat lipsit de învelișul electronic și în afara influenței unor câmpuri magnetice induse în molecula și frecvența reală de rezonanță a fiecărui nucleu din moleculă se numește **deplasare chimică**. Deplasare chimică indică poziția din spectru a semnalului fiecărui nucleu.

Pentru a defini o valoare a deplasării chimice care nu depinde de condițiile de lucru (mărimea câmpului magnetic extern, B_0), pentru toți protonii situați în același câmp magnetic extern B_0, se împarte diferența dintre frecvența de rezonanță a protonilor din probă și frecvența protonilor de referința din TMS (tetrametilsilan), la frecvența de rezonanță pentru protonii de referință din TMS. Această valoare având ordinul de 10^{-6} se exprimă în mod obișnuit în părți per milion (ppm).

$$\text{Deplasarea chimică } (\delta) = \frac{\nu_{\text{probă}} - \nu_{\text{TMS}} \quad (\text{Hz})}{\nu_{\text{TMS}} \quad (\text{MHz})}$$

9. Ce reprezintă multiplicitatea unui semnal într-un spectru ^{1}H-RMN și ce informații ne dă ea.

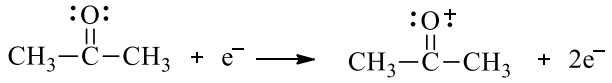
Răspuns: Multiplicitatea unui semnal într-un spectru ^{1}H-RMN reprezintă scindarea fiecărui semnal în picuri de diferite intensități. Multiplicitatea ne indică câți protoni vecini, echivalenți sau neechivalenți magnetic între ei, prezintă protonul sau protonii care dau acel semnal.

10. Ce este un spectru de masă?

Răspuns: Un spectru de masă este reprezentarea grafică a abundenței relative a fragmentelor ionice (cationi și radicali cationi), ce rezultă în urma ionizării moleculelor, în funcție de raportul masă pe sarcină m/z.

11. Ce este ionul molecular în spectrometria de masă și cum se formează? Dați exemplu de formarea ionului molecular pentru molecula de acetonă.

Răspuns: Radicalul cation care conține toți atomii moleculei originale minus un electron se numește **ion molecular**. El se formează în urma impactului dintre fluxul de electroni cu energie înaltă și molecula neutră.



12. Definiți picul molecular și respectiv picul de bază dintr-un spectru de masă?

Răspuns: Picul corespunzător ionului molecular se numește **pic molecular**. Celui mai abundent fragment (cation sau radical cation) i se atribuie valoarea 100% a abundenței relative și se numește **pic de bază**.

13. Ce este cromatografia și care este principiul care stă la baza separării cromatografice?

Răspuns: Cromatografia este o metodă de separare și analiză a substanțelor chimice din amestecuri, care se bazează pe interacțiunea diferențiată a doi sau mai mulți compuși de separat (numiți soluți) cu două faze cromatografice: faza mobilă și faza staționară.

Principiul de bază al separării cromatografice constă în distribuția inegală a componentelor unui amestec între faza mobilă și faza staționară.

14. Ce reprezintă un detector cromatografic și care este rolul lui? Dați trei exemple de detectoare universale și trei de detectoare specifice.

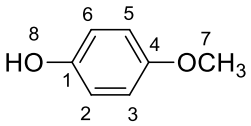
Răspuns: Detectorul reprezintă, după coloana cromatografică, cea mai importantă parte a unui cromatograf, el realizând punerea în evidență a componentelor separate sub forma unor semnale electrice care pot fi integrate sau înregistrate. Exemple de detectoare:

- universale: detectorul de conductivitate termică (catarometru, TCD), detectorul cu ionizare în flacără (FID), detectorul cu spectrometru de masă;

- specifice: detectorul cu captură de electroni, detectorul cu flacără alcalină [sau detectorul N(azot)-P(fosfor)], detectorul flamfotometric.

15. Câte semnale vă așteptați să apară în spectrele ^{1}H-RMN și ^{13}C-RMN pentru compușii de mai jos? Arătați care este multiplicitatea și raportul intensității semnalelor pentru protonii din compușii de mai jos, într-un spectru ^{1}H-RMN.

A) $\overset{1}{H_3C}-\overset{2}{CH_2}-O-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3}$

B) 

Răspuns: A) Apar 5 semnale în spectrul ^{1}H-RMN și 5 semnale în spectrul ^{13}C-RMN;

1-CH_3 triplet, 2-CH_2 quartet, 3-CH_2 triplet, 4-CH_2 sextet, 5-CH_3 triplet; raportul intensităților semnalelor pentru protoni este 3:2:2:2:3.

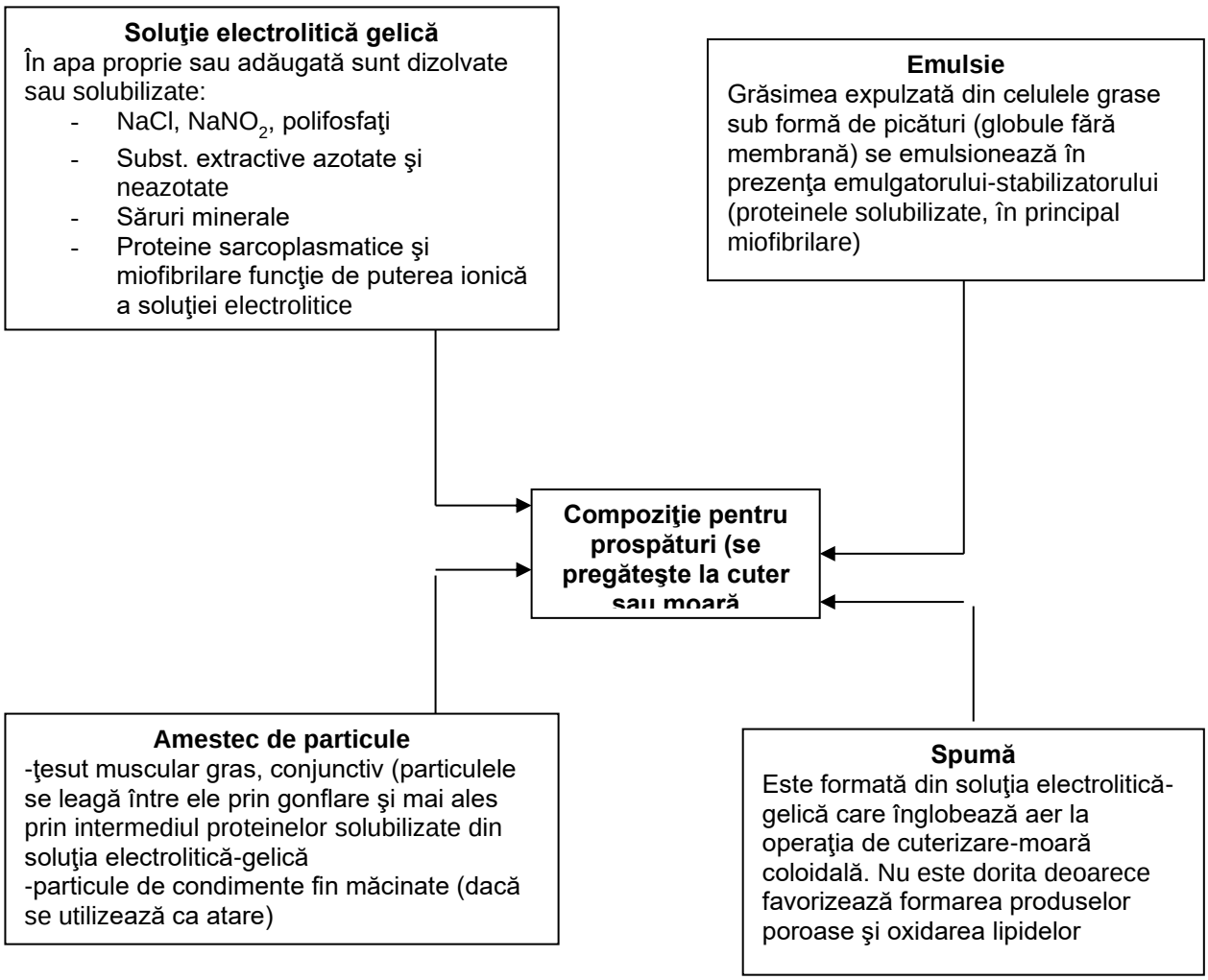
B) Apar 4 semnale în spectrul ^{1}H-RMN și 5 semnale în spectrul ^{13}C-RMN; 8-H singlet, 2-H și 6-H dublet, 3-H și 5-H dublet, 7-CH_3 singlet; raportul intensităților semnalelor pentru protoni este 1:2:2:3.

TEHNOLOGII GENERALE ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Subiectul nr. 1

Enunț: Tehnologia generală de fabricare a preparatelor din carne comune: componentele fizice ale prospăturii – schema.

Rezolvare:



Subiectul nr. 2

Enunț: Fazele procesului tehnologic de fabricare a salamului de Sibiu.

Rezolvare:

La *alegerea cărnii* se elimină toate fragmentele de oase, ţesut conjunctiv lax, grăsime, porţiuni sângerate, ştampile.

Scurgerea şi zvântarea cărnii au drept scop reducerea umidităţii; întărirea are ca scop formarea consistentei cărnii, necesară unei bune mărunţiri şi reducerea temperaturii.

Formarea amestecului pentru tocare ţine seama atât de tipul de carne folosit cât şi de porţiunile anatomice alese. Dezaerarea şi compactarea se fac într-o presă melc care lucrează sub vid. Pasta dezaerată şi comprimată se introduce apoi în cilindrii de umplere.

Membranele folosite la umplere trebuie ţinute în apă caldă (40-45°C) şi trebuie asigurată o adeziune perfectă între membrană şi compoziţie.

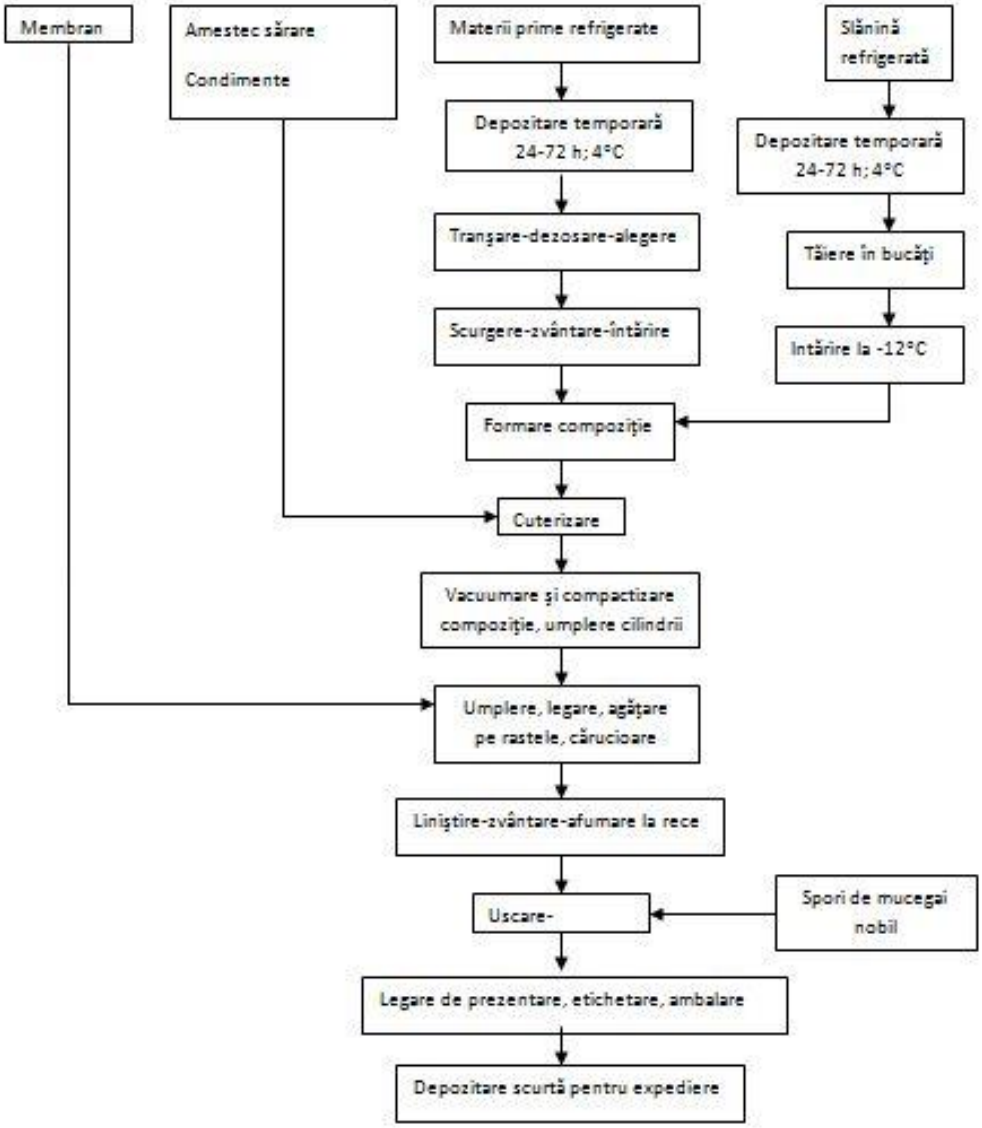
Zvântarea se face la 4-6°C, cu o circulaţie moderată a aerului şi umiditate de 80-85%, timp de 48 ore.

Uscarea şi maturarea sunt cele mai importante faze ale procesului. Temperatura maturării variază în domeniul 8-16°C. Peste acestă valoare ar avea loc fermentaţii nedorite şi exudaţia grăsimii, iar sub

8°C se produce o uscare defectuoasă. Procesul decurge în trei subfaze:

- *subfaza I*: t_{aer} = 10-12°C, umiditatea 85-92% cu circulaţie intermitentă de aer, durează ~20 zile. Acum are loc însămânţarea cu mucegai nobil. După 10-15 zile suprafaţa salamului se acoperă cu miceliu de mucegai şi umiditatea se reduce la 85% pentru ca mucegaiul să sporuleze
- *subfaza II*: 10-12°C, umiditate 85-90%, circulaţie intermitentă a aerului, ~50 zile. Acum are loc perierea, la ~ 35-40 zile de la însămânţare. Pentru aceasta cu 4-5 zile înainte se reduce umiditatea; perierea are loc timp de 2-3 zile prin insuflare de aer comprimat. După periere depozitul se ventilează o zi, se lasa in repaus timp de 2-3 zile la umiditatea de 84-85% apoi se menţin parametri anteriori până la terminarea fazei
- *subfaza III*: t_{aer} = 14°C, umiditatea 75-80%, circulaţia aerului intermitentă, ~20 zile. Pierderile în greutate pe toată durata uscării vor fi de 30-34%.

Sau varianta schemei:



Subiectul nr. 3

Enunț: Metode moderne de fabricare a pâinii: cu semifabricate fluide, congelate, refrigerate, cu culturi starter de microorganisme.

Rezolvare:

1. Metoda cu semifabricate fluide are două variante:

- cu maiale fluide
- cu prefermenţi, medii de prefermentare obţinute din drojdie, apă, zaharuri fermentescibile, lapte praf, săruri nutritive pentru drojdie, şi uneori făină. Se folosesc în procedeele scurte de preparare a aluatului pentru îmbunătăţirea aromei pâinii.

2. Metoda cu culturi starter de microorganisme: pentru accelerarea maturizării aluatului şi îmbunătăţirea calităţii pâinii. Se folosesc culturi de bacterii lactice capabile să fermenteze zaharurile din aluat şi să convieţuiască cu drojdiile. Bacteriile lactice acidifiază aluatul accelerând maturizarea lui, cresc inocuitatea produsului, reduc activitatea α-amilazei, protejează faţă de boala mezentericus şi într-o oarecare măsură de mucegai.

3. Metoda cu semifabricate refrigerate: permite întreruperea şi reluarea rapidă a lucrului în fabrica şi se bazează pe încetinirea proceselor din aluat la scăderea temperaturii. Pot fi refrigerate maiele şi aluaturi fermentate sau bucăţi de aluat modelate, până la 5-6°C sau 10-11°C şi păstrate 8-48 ore. Produsele refrigerate se reîncălzesc înainte de folosire la 26-27°C şi necesită durate mai lungi de dospire finală.

4. Metoda cu semifabricate congelate: se bazează pe inhibarea proceselor microbiologice din aluat la temperaturi negative şi presupune următoarele operaţii:

- *congelarea aluatului modelat* - dezavantajul este că acest aluat va duce la o pâine de volum mai mic. Calitatea produselor obţinute din aluaturi congelate depinde de calitatea făinii, cantitatea de drojdie, adausul de emulgatori şi substanţe oxidante, condiţiile de frământare, de congelare
- *depozitarea aluatului congelat*, se face la o temperatură mai mare sau egală cu cea de congelare (optimul este -18°C), eventual ambalat pentru a evita deshidratarea
- *decongelarea aluatului*, este lentă pentru a aduce aluatul la temperatura mediului cu obţinerea structurii sale iniţiale.

Subiectul nr. 4

Enunț: Prezentaţi metodele de limpezire ale sucurilor din fructe.

Rezolvare:

Eliminarea particulelor aflate în suspensie se poate face prin mai multe metode:

a) *Autolimpezirea*: se bazează pe limpezirea spontană după un anumit interval de timp (sucul de struguri).
b) *Limpezirea enzimatică*: se recomandă sucurilor cu un conţinut ridicat de substanţe pectice sau la obţinerea sucurilor concentrate, pentru reducerea vâscozităţii şi evitarea gelilfierii. Se utilizează preparate enzimatice pectolitice care realizează sedimentarea în câteva ore.
c) *Limpezirea prin cleire*: în suc se adaugă soluţii coloidale care formează cu substanţele sistemului coloidal al sucului combinaţii insolubile sau care transformă coloizii hidrofili ai sucului în coloizi hidrofobi. Se folosesc în general soluţii de tanin şi gelatină.
d) *Limpezirea cu argile adsorbante* (bentonite): singure reduc doar în mică măsură conţinutul de coloizi, de aceea se folosesc în combinaţie cu gelatină sau poliacrilamidă.
e) *Limpezirea prin încălzire şi răcire rapidă*: încălzirea se face la 77-78°C timp de 10-80 s, urmată de răcirea rapidă la temperatura camerei sau la 4-5°C.
f) *Limpezirea prin centrifugare*: duce la separarea rapidă a impurităţilor, suspensiilor şi microorganismelor, dar nu realizează reducerea vâscozităţii pentru că nu sedimentează substanţele coloidale.

Subiectul nr. 5

Enunț: Care sunt etapele în obţinerea laptelui pentru consum.

Rezolvare:

Tehnologia de obţinere a laptelui de consum pasteurizat cuprinde următoarele operaţii:

1. ***Recepţia calitativă***: reprezintă examinarea laptelui din punct de vedere senzorial, fizico-chimic şi microbiologic; în urma ei se face şi sortarea laptelui.
2. ***Recepţia cantitativă*** (gravimetric sau volumetric)
3. ***Răcirea laptelui***: se face până la 2-4°C, după care acesta este depozitat în rezervoare (tancuri) izoterme pentru a fi menţinut la aceeaşi temperatură până este trimis la prelucrare
4. ***Curăţirea laptelui*** de impurităţi se face prin filtrare obişnuită sau prin centrifugare
5. ***Normalizarea laptelui***: se face pentru a aduce laptele la conţinutul dorit de grăsime, ţinând cont şi de legislaţia în vigoare, astfel:

- prin creşterea conţinutului de grăsime cu adaus de smântână proaspătă sau prin amestecarea unui lapte mai slab cu unul mai gras
- prin micşorarea conţinutului de grăsime cu extragerea unei părţi din smântână sau amestecarea laptelui integral cu lapte smântânit.

6. ***Omogenizarea laptelui***: se face pentru a stabiliza emulsia şi constă în trecerea lui forţată prin conducte cu diametrul foarte mic, sub presiune şi la o temperatură de 60-80°C. In acest fel se formează de fapt noi globule de grăsime, cu dimensiuni mult mai mici şi cu proprietăţi diferite şi a căror membrană este diferită de cea a globulelor iniţiale de grăsime.
7. ***Pasteurizarea laptelui***: trebuie să asigura distrugerea aproape totală a microflorei banale şi totală a celei patogene. In general regimul temperatură/timp este astfel ales încât pe de o parte să asigure distrugerea *Mycobacterium tuberculosis*, iar pe de altă parte să nu modifice proprietăţile senzoriale şi fizico-chimice ale laptelui.
8. Se pot folosi următoarele variante de pasteurizare:

- Pasteurizarea joasă, la 63-65°C timp de 30 min.
- Pasteurizarea la temperaturi înalte, 72 ^{o}C timp de 15 sec.
- Pasteurizarea instantanee, la minimum 75 ^{o}C, urmată de o răcire bruscă la 10 ^{o}C

9. ***Dezaerarea-dezodorizarea***: se realizează concomitent cu pasteurizarea
10. ***Răcirea laptelui***: se face în zona de răcire a pasteurizatorului, până la 4-6 ^{o}C
11. ***Depozitarea***: se face în tancuri izoterme
12. ***Ambalarea***
13. ***Depozitarea*** până la livrare se face la 2-4 ^{o}C

Subiectul nr. 6

Enunț: Enumeraţi etapele prelucrării strugurilor albi în vederea obţinerii mustului.

Rezolvare:

Prelucrarea strugurilor albi în vederea obţinerii mustului cuprinde următoarele etape:

- transportul, cântărirea şi introducerea strugurilor într-un buncăr cu şnec;
- zdrobirea şi dezciorchinarea;
- separarea mustului ravac;
- presarea şi separarea mustului de presă;
- limpezirea mustului (deburbarea).

Subiectul nr. 7

Enunț: Hidraţii de carbon prezenţi în compoziţia mustului şi rolul acestora în tehnologia vinului.

Rezolvare:

În compoziţia mustului se găsesc monozaharide, oligozaharide şi polizaharide. În anii normali,

conţinutul de hidraţi de carbon în must este între 120-250 g/l, dar musturile provenite din struguri stafidiţi pot conţine 300 şi uneori chiar peste 400 g/l.
În cele mai mari cantităţi se găsesc monozaharidele, în special cele de tipul hexozelor: glucoza, fructoza şi galactoza, alături de cantităţi mici de pentoze. Glucoza şi fructoza reprezintă peste 95% din totalul zaharurilor din must, în timp ce galactoza se găseşte în cantităţi în jur de 100 mg/l. Glucoza şi fructoza se găsesc în must într-un raport relativ cuprins între 0,8 şi 1,1. Importanţa glucozei şi fructozei constă în faptul că sunt monozaharide direct fermentescibile de către drojdiile de vin, în timp ce pentozele care se găsesc în concentraţie de aproximativ 1 g/l de must (în special arabinoză şi ramnoză), sunt nefermentescibile.
Oligozaharidele din must sunt reprezentate în primul rând de zaharoză. In mustul obţinut din strugurii soiurilor europene, zaharoza se găseşte în cantităţi mici (sub 4 g/l) şi dispare după presare, ca urmare a invertirii ei în glucoză şi fructoză de către enzima invertază, în prezenţa acizilor din must.
Polizaharidele din must pot fi polizaharide omogene (holozide) sau polizaharide neomogene (heterozide). Polizaharidele omogene sunt reprezentate de pentozani (polimeri ai pentozelor) şi provin din hemiceluloză, hidrolizîndu-se uşor în prezenţa acizilor din must, cu formarea pentozelor corespunzătoare. Cei mai importanţi sunt xilanii şi arabanii. Dintre polizaharidele omogene se mai găsesc în struguri anumiţi glucani (celuloză, amidon şi dextran), dintre care în must se regăseşte numai dextranul, care este solubil în apă.
Polizaharidele neomogene rezultă prin formarea unei legături între gruparea OH glicozidică a unei zaharide cu o grupare a unui compus nezaharidic numit aglicon. Cele mai importante sunt poliuronidele, care conţin ca aglicon acid poligalacturonic. Din această categorie fac parte substanţele pectice, gumele şi substanţele mucilaginoase. Pectinele au proprietatea de a forma cu apa soluţii coloidale care la răcire precipită sub formă de geluri. La prelucrarea strugurilor, aproximativ 75% din substanţele pectice rămîn în tescovină, mustul conţinând doar mici cantităţi mici de pectină şi acid poligalacturonic (0,2 - 0,8 g/l). Gumele şi substanţele mucilaginoase sunt de asemenea poliuronide. Conţinutul mustului în gume vegetale este între 0,3-0,4 g/l. Substanţele mucilaginoase se întîlnesc mai ales la musturile provenite din struguri mucegăiţi. Ambele categorii de substanţe au însuşiri de coloizi protectori, iar prezenţa lor în vinuri face dificilă limpezirea acestora pe cale naturală.

<u>Subiectul nr. 8</u>

Enunţ: Fermentaţia malolactică a vinurilor.

Rezolvare:

Fermentaţia malolactică constă în transformarea acidului malic, sub acţiunea bacteriilor, în acid lactic şi bioxid de carbon, conform reacţiei globale:

$$HOOC–CHOH–CH_2–COOH \longrightarrow CH_3–CHOH–COOH + CO_2$$

Din această reacţie rezultă că dintr-un gram de acid malic se obţin 0,67 g acid lactic iar faptul că acidul lactic este monocarboxilic înseamnă că prin fermentaţia malolactică se realizează o reducere considerabilă a acidităţii totale (în general cu 1-2 g/l), Fermentaţia malolactică trebuie luată în considerare mai ales în cazul vinurilor roşii de calitate superioară, în special dacă strugurii nu au fost bine copţi şi au aciditate mare. În acest caz ea trebuie să aibă loc concomitent cu maceraţia şi fermentaţia alcoolică, iar limpezirea şi stabilizarea trebuie efectuate numai după ce vinurile au suferit fermentaţia malolactică, pentru că altfel ea se va putea declanşa spontan în primăvara anului următor. În cazul vinurilor cu aciditate mică şi a vinurilor albe fermentaţia malolactică în general nu este recomandabilă, deoarece influenţează negativ calitatea acestora.
Fermentaţia malolactică se realizează cu ajutorul unor bacterii lactice care aparţin genurilor

Streptococcus, Pediococcus, Leuconostoc şi *Lactobacillus*, putând fi spontană sau provocată. Fermentaţia malolactică spontană este puternic influenţată de pH, ea neavînd loc la valori de pH mai mici de 3,2. În vinurile cu aciditate iniţială mare, fermentaţia malolactică se poate însă declanşa după un anumit timp de păstrare (de exemplu în primăvara următoare), datorită scăderii conţinutului de acizi ca urmare a precipitării tartratului acid de potasiu (piatra de vin). Fermentaţia malolactică provocată se poate realiza fie prin introducerea în proporţie de 5% a unui inocul de vin aflat în plină fermentaţie malolactică, fie prin folosirea de culturi starter de bacterii lactice.

Subiectul nr. 9

Enunț: Enumeraţi materiile prime utilizate pentru fabricarea berii.

Rezolvare:

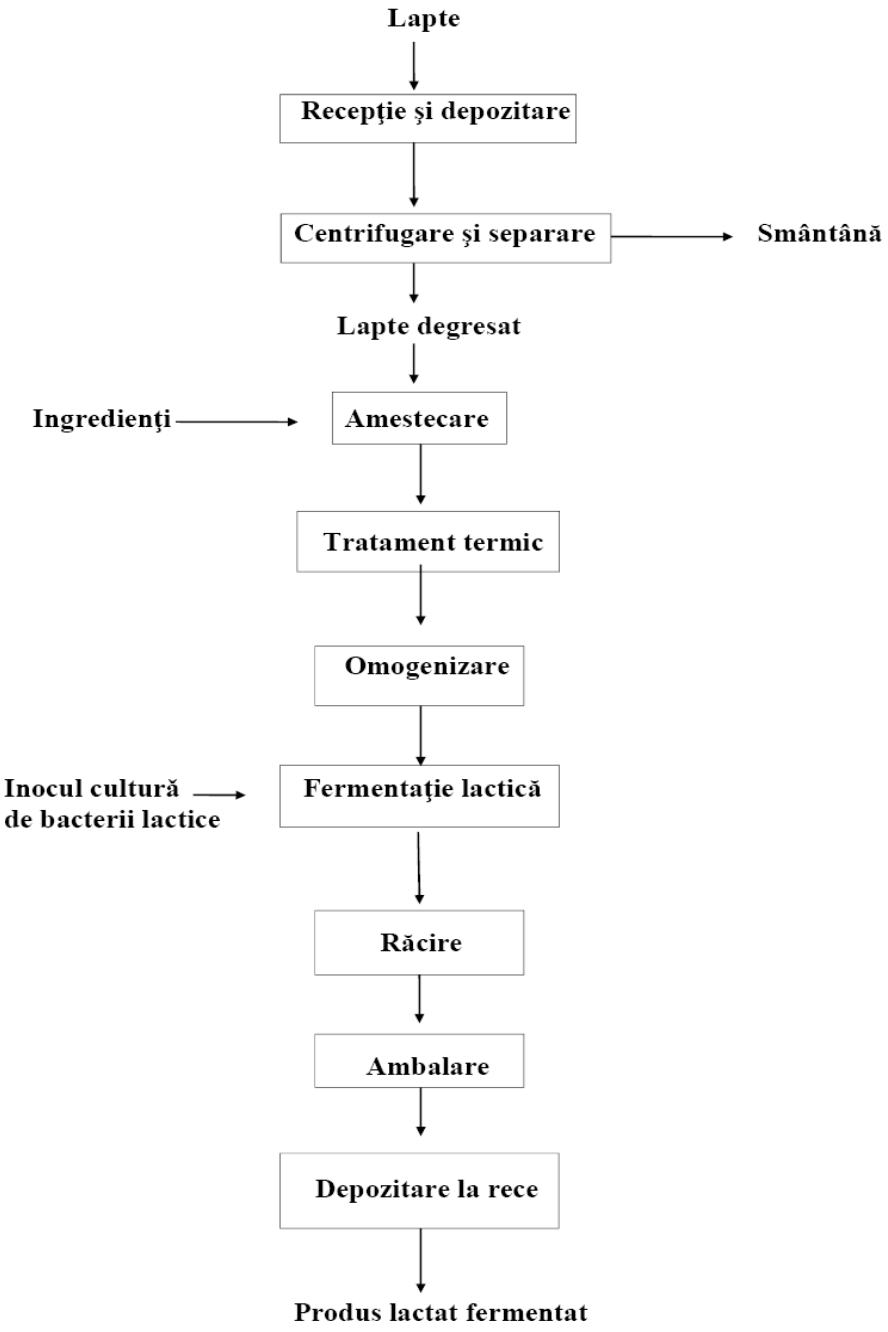
Materiile prime pentru fabricarea berii sunt malţul (în special de orz, dar poate fi şi de grâu), apa, hameiul şi drojdia, la care se pot adăuga cereale nemalţificate (în special porumb).

Subiectul nr. 10

Enunț: Fluxul tehnologic de la obţinerea produselor lactate fermentate şi o scurtă descriere a principalelor operaţii.

Rezolvare:

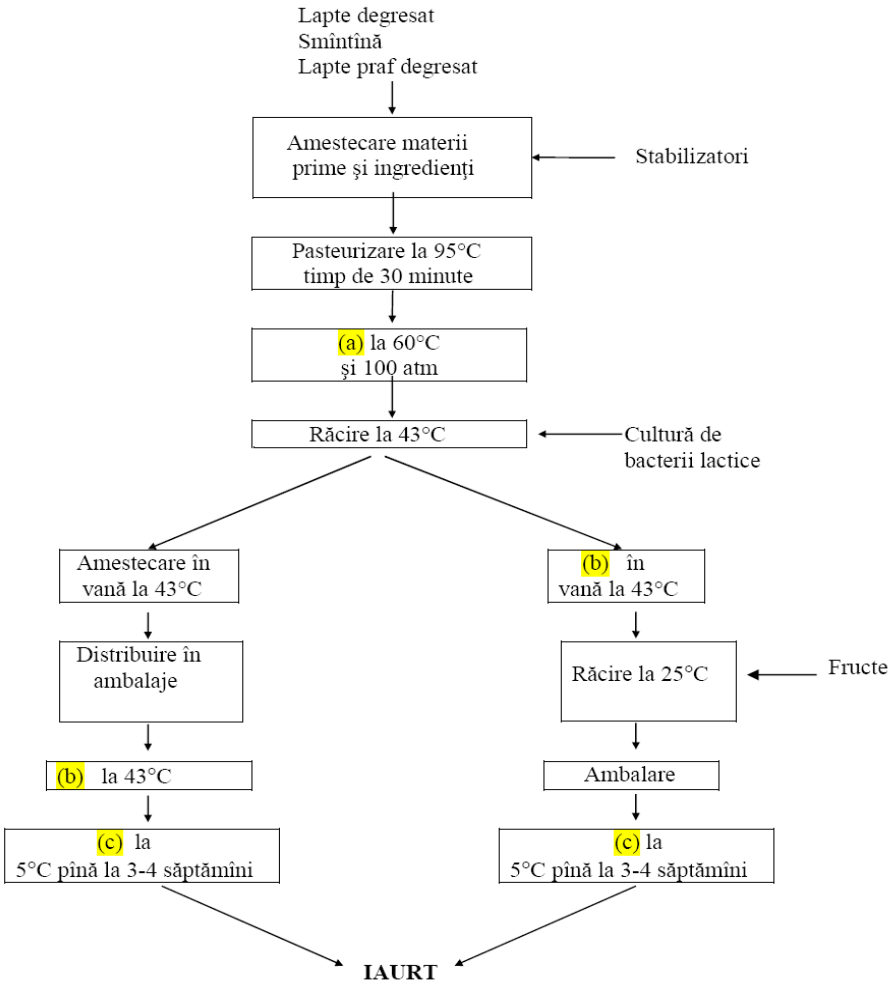
Laptele este păstrat rezervoare din oţel inoxidabil, la o temperatură ce nu are voie să depăşească 10°C. În prima etapă se face o limpezire centrifugală pentru îndepărtarea sedimentelor şi separarea smîntînii de laptele degresat. Laptele degresat se amestecă cu ingredientele necesare (smântână, lapte praf, proteine din lapte, stabilizatori, etc) într-un vas de amestecare, conform reţetei de fabricaţie. Materia primă este în continuare supusă unui tratament termic de pasteurizare, utilizînd în general schimbătoare de căldură cu plăci. Faza următoare este omogenizarea, care constă în trecerea amestecului printr-un dispozitiv (omogenizator) prevăzut cu orificii foarte înguste, la o presiune de 100-135 atm, cu ajutorul unei pompe cu piston. Astfel se realizează stabilizarea emulsiilor de grăsime şi altor componente insolubile, care sunt dispersate uniform. Diametrul mediu al globulelor de grăsime din lapte se reduce de la o medie de aproximativ 4 μm la mai puţin de 1 μm. Omogenizarea duce la prevenirea efectului de smântânire în timpul incubării culturilor lactice sau al depozitării produselor. Amestecul omogenizat este răcit la o temperatură optimă pentru dezvoltarea culturii lactice şi este inoculat. Doza de cultură inocul este cuprinsă între 0,5-5% şi temperatura optimă se menţine în tot timpul dezvoltării culturii, pînă la atingerea pH-ului dorit. Pentru a putea menţine temperatura optimă, vasele de fermentaţie sunt prevăzute cu mantale în care poate circula apă caldă sau rece. De asemenea aceste vase sunt echipate cu sisteme de agitare. Produsul coagulat este răcit şi depozitat timp de 24-48 de ore la 5°C pentru dezvoltarea unei consistenţe şi texturi favorabile, apoi este ambalat.



<u>Aplicaţia nr. 1</u>

Enunţ: În următoarul flux general de operaţii de la fabricarea iaurtului, completaţi denumirea etapelor tehnologice care sunt denumite în schemă prin (a), (b), respectiv (c) şi precizaţi care este rolul acestora.

Rezolvare:



(a) reprezintă etapa de omogenizare, care are rolul de a stabilizarea emulsiile de grăsime şi alte componente insolubile, pentru prevenirea efectului de smântânire; (b) reprezintă etapa de incubare, în care are loc transformarea lactozei din lapte în acid lactic sub influenţa bacteriilor lactice; (c) reprezintă etapa de răcire şi depozitare, care are rolul dea preveni degradarea produsului şi dezvoltarea unei consistenţe şi texturi favorabile.

BIOTEHNOLOGII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Subiectul nr. 1

Enunț: Definiţi procesul de fermentaţie.

Rezolvare:

Orice proces de obţinere a unui produs prin cultura pe scară largă a unui microorganism.

Subiectul nr. 2

Enunț: Definiţi cultura inocul.

Rezolvare:

Cultura inocul este o cultură pură dintr-un microorganism, utilizată pentru a induce dezvoltarea microorganismului respectiv la o scară mai mare.

Subiectul nr. 3

Enunț: Enumeraţi etapele unui proces fermentativ industrial.

Rezolvare:

Etapele unui proces fermentativ industrial sunt:

- selectarea şi ameliorarea microorganismului;
- stabilirea compoziţiei mediului de cultură;
- sterilizarea mediului şi echipamentelor utilizate;
- realizarea culturii de inocul;
- dezvoltarea microorganismului în fermentatorul de producţie;
- izolarea şi purificarea produsului;
- valorificarea produselor secundare şi gestionarea deşeurilor provenite din proces.

Subiectul nr. 4

Enunț: Daţi cel puţin trei exemple de specii de microorganisme utilizate în biotehnologii alimentare şi precizaţi rolul acestora în tehnologiile respective.

Rezolvare:

Bacteriile din specia *Lactobacillus bulgaricus* sunt utilizate la fabricarea iaurtului pentru transformarea lactozei în acid lactic, drojdiile din specia *Saccharomyces cerevisiae* sunt utilizate în tehnologia alcoolului, vinului şi berii pentru transformarea glucozei şi altor zaharuri în alcool etilic, iar fungiile din specia *Penicillium camemberti* sunt folosite pentru formarea unei consistenţe şi arome tipice la maturarea brânzeturilor moi cu mucegai pe suprafaţă (de tip Camembert).

Subiectul nr. 5

Enunț: Enunţaţi relaţia care descrie influenţa concentraţiei substratului limitativ asupra vitezei de creştere a biomasei în cazul unei culturi pure de microorganisme (ecuaţia Monod), explicaţi semnificaţia termenilor care apar în această relaţie şi deduceţi ce valoare are această viteză de creştere în faza exponenţială de dezvoltare a microorganismului.

Rezolvare:

Ecuaţia Monod de creştere a biomasei este:

$$v = v_{max} \frac{C_S}{C_S + K_S}$$

În această relaţie, v este viteza de creştere, v_{max} este viteza maximă cu care poate avea loc creşterea, C_S este concentraţia substratului limitativ (în general sursa de carbon), iar K_S este o constantă care

exprimă afinitatea microorganismului pentru substratul respectiv. În faza exponenţială de dezvoltare a microorganismului, concentraţia substratului este ridicată (acesta încă nu a fost consumat), prin urmare $C_S >>> K_S$ şi creşterea biomasei are loc cu viteza maximă posibilă $v = v_{max}$.

Subiectul nr. 6

Enunț: Definiţi procesul de sterilizare.

Rezolvare:

Sterilizarea reprezintă procesul de distrugere a microorganismelor prezente în mediul de cultură sau pe echipamentele utilizate, cu scopul de a asigura condiţii optime de dezvoltare numai pentru microorganismul care va fi cultivat.

Subiectul nr. 7

Enunț: Care sunt etapele prelucrării produsului brut obţinut într-un proces fermentativ industrial în vederea obţinerii produsului pur? Este această fază de prelucrare obligatorie în cazul biotehnologiilor alimentare?

Rezolvare:

În cazul în care se urmăreşte obţinerea unui produs pur, masa rezultată după fermentaţie este prelucrată în trei etape:

- separarea biomasei prin filtrare sau centrifugare;
- izolarea produsului;
- purificarea produsului.

În cazul biotehnologiilor alimentare, una sau mai multe dintre aceste etape pot lipsi. De exemplu, în tehnologia berii se realizează doar separarea drojdiei (care constituie biomasa), în timp ce în cazul tehnologiei de fabricare a iaurturilor nu este necesară prelucrarea şi masa rezultată după fermentaţie reprezintă produsul final, incluzând şi microorganismul care rămâne activ.

Subiectul nr. 8

Enunț: Descrieţi mecanismul de acţiune al α-amilazelor.

Rezolvare:

α-Amilazele hidrolizează legăturile 1,4-α-glicozidice, preferindu-le pe cele din interiorul macromoleculelor de amiloză şi amilopectină, fiind din această cauză numite şi endoamilaze. Sub acţiunea lor, amiloza şi amilopectina sunt fragmentate la polizaharide cu grad de polimerizare mai mic, numite dextrine. α-Amilazele nu pot însă hidroliza legăturile 1,6-α-glicozidice din amilopectină.

Subiectul nr. 9

Enunț: Descrieţi desfăşurarea fazei de fermentaţie în regim discontinuu din cadrul tehnologiei de fabricare a alcoolului etilic şi precizaţi principalii parametri ai procesului.

Rezolvare:

În cazul fermentaţiei în regim discontinuu, plămada zaharificată (sau parţial zaharificată) este pompată în fermentator, apoi se introduce cultura inocul de drojdie care a fost obţinută într-un reactor de inocul. Utilajele folosite pentru fermentaţie sunt în majoritatea cazurilor reactoare cilindroconice prevăzute cu dispozitive de agitare, care permit o bună circulaţie şi evacuare completă a materialelor în vederea curăţirii reactorului. Fermentatoarele foarte mari nu sunt prevăzute cu dispozitive proprii de agitare, aceasta realizându-se prin recircularea plămezii printr-un schimbător de căldură exterior. Aceste procedee pot fi operate fără necesitatea sterilizării complete a mediului (cu toate că pasteurizarea este avantajoasă), dar este necesară demararea cât mai rapidă a fermentaţiei, care inhibă creşterea altor microorganisme prin consumarea nutrienţilor din mediu, scăderea pH-ului şi mai ales prin formarea etanolului. Sterilizarea fermentatoarelor se poate face chimic, prin stropirea vasului

înainte de încărcare iar schimbătoarele de căldură şi traseele de legătură pot fi sterilizate cu abur.
Dioxidul de carbon rezultat în timpul fermentaţiei este eliminat din fermentator. Deoarece antrenează şi o anumită cantitate de vapori de etanol, gazele rezultate la fermentaţie pot fi trecute printr-o coloană de spălare, unde etanolul antrenat se recuperează sub forma unei soluţii diluate.
Fermentaţia alcoolică fiind însoţită de degajare de căldură, temperatura optimă trebuie menţinută fie cu ajutorul unor mantale sau serpentine de răcire, fie prin recircularea plămezii prin schimbătoare de căldură aflate în exteriorul fermentatoarelor, realizîndu-se concomitent şi agitarea plămezii. În prima fază, cea a creşterii drojdiei, temperatura se menţine între 30-35°C, iar în continuare ea nu are voie să depăşească 35-38°C, domeniul optim de temperatură pentru producerea etanolului.
La începutul fermentaţiei, pH-ul se aduce în limitele 4,5-5,5. În timpul procesului el descreşte încet, dar se stabilizează la o valoare în jur de 4,0, ceea ce este important mai ales cînd fermentaţia şi zaharificarea au loc concomitent, deoarece valori mai scăzute ale pH-ului determină denaturarea enzimelor amilolitice.
La terminarea fermentaţiei, plămada fermentată este trimisă la distilare.

<u>Subiectul nr. 10</u>

Enunț: În tehnologia de obţinere a alcoolului etilic pe cale fermentativă, schema generală de reacţie pentru transformarea glucozei în etanol este:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow {}_2CH_3CH_2OH + {}_2CO_2$$

Care este cantitatea de etanol care se obţine din 100 kg de glucoză, dacă 3% din glucoză este consumată pentru creşterea biomasei, iar 2% pentru obţinerea unor produse secundare? Masa moleculară a glucozei este 180, iar cea a etanolului 46.

Rezolvare:

Randamentul de transformare al glucozei în etanol fiind de 95%, din 100 kg de glucoză se vor obţine $\frac{100 \times 46 \times 2}{180} 0{,}95 = 48{,}5$ kg alcool etilic.

CONTROL SANITAR-VETERINAR ȘI CONTROL FITOSANITAR

Subiectul 1.

Enunț:

Enumerati principalele cerințe conform legislației în vigoare din România (Legea nr. 150/2004) pentru asigurarea siguranței alimentelor.

Rezolvare:

a) alimentele nu trebuie puse pe piață dacă nu sunt sigure;

b) alimentele sunt considerate nesigure, dacă sunt dăunătoare pentru sănătate sau inadecvate consumului uman;

c) pentru a determina dacă un aliment este sau nu sigur, se va ține seama de condițiile normale de utilizare a alimentelor de către consumator la fiecare etapă a producției, procesării și distribuției, precum și de informațiile furnizate consumatorului, inclusiv informațiile de pe etichetă sau alte informații generale puse la dispoziția consumatorului, privind evitarea efectelor dăunătoare sănătății personale, determinate de un anumit aliment sau categorie de alimente;

d) pentru a stabili dacă un aliment este dăunător sănătății, trebuie avute în vedere efectele probabile imediate și/sau pe termen scurt și/sau pe termen lung ale acelui aliment asupra sănătății persoanei care îl consumă, precum și efectele asupra generațiilor viitoare, posibilele efecte toxice cumulate, precum și sensibilitatea din punctul de vedere al sănătății a unei anumite categorii de consumatori;

e) pentru a determina dacă un aliment este sau nu este inadecvat pentru consumul uman, trebuie să se analizeze dacă alimentul este inacceptabil pentru consumul uman în conformitate cu destinația sa, din punctul de vedere al contaminării determinate de factori externi sau nu, de alterare, deteriorare ori degradare;

f) în cazul în care un aliment nesigur face parte dintr-un lot, șarjă sau transport de alimente din aceeași clasă ori cu aceeași descriere, se va presupune că toate alimentele din respectivul lot, șarjă sau transport sunt nesigure, în afara cazului în care în urma unei evaluări detaliate nu se descoperă nici o dovadă care să indice că și restul lotului/șarjei sau transportului este nesigur;

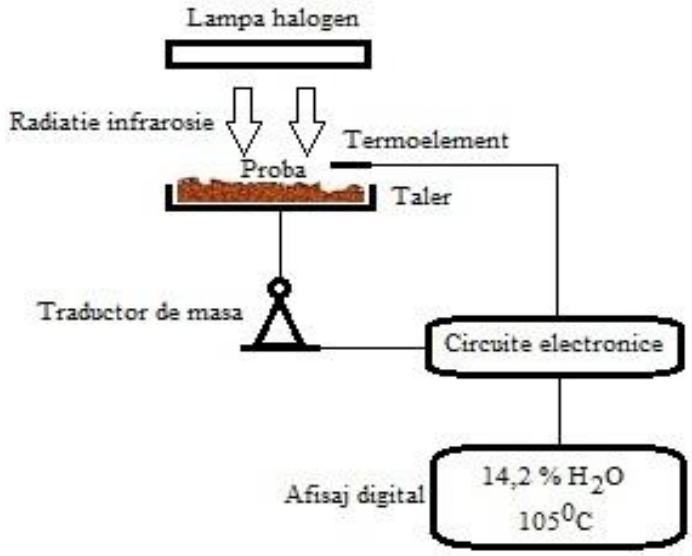
g) conformitatea unui aliment cu prevederile specifice aplicabile acelui aliment nu va împiedica autoritățile competente să ia măsurile necesare în vederea impunerii de restricții la punerea pe piață sau în vederea retragerii acestuia de pe piață, în cazul în care există motive care arată că alimentele nu sunt sigure, deși aparent acestea sunt conforme.

Subiectul 2.

Enunț:

Prezentati schema de principiu a termobalantei si explicati pe scurt modul de functionare a acesteia.

Rezolvare:



Termobalanța – schema de principiu

Termobalanța este o microbalanță sensibilă, electronică, al cărei taler este plasat într-o incintă care conține lampa de halogen care emite radiația infraroșie. Talerul este fixat de traductorul de masă prin intermediul unei tije termoizolatoare pentru a se evita transmiterea căldurii la acesta. Cu ajutorul unui termoelement este masurată permanent temperatura probei și reglată astfel încât să fie menținută constantă la valoarea stabilită de analist. Dispozitivul electronic măsoară în timp real pierderea de masă a probei, detectează momentul în care acesta a ajuns constantă, deci când proba este complet uscată și calculează automat umiditatea probei pe care o afișează pe un display digital sub formă procentuală. Avantajele majore ale utilizării acestui dispozitiv pentru determinarea umidității produselor alimentare constau în rapiditatea efectuării determinării (zeci de minute, maxim 1-2 ore) si comoditatea operării, metoda putând fi aplicată ușor în laboratoarele industriale.

<u>Subiectul 3.</u>

Enunț:

Descrieți metoda Eber de dozare a amoniacului din carne. Principiu și interpretarea rezultatelor.

Rezolvare:

Principiul metodei

Amoniacul liber din proba de carne în prezența vaporilor de acid clorhidric formează clorura de amoniu sub forma unui ”fum” alb. Carnea prospătă nu trebuie să conțină amoniac în stare liberă. Dacă acesta este prezent, proba respectivă este contaminată cu microorganisme de putrefacție. Are loc următoarea reacție chimică:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Interpretarea rezultatelor

- Reacție negativă – carne proaspătă

- Reacție slab pozitivă – carne alterată. Se formează o cantitate mică de clorură de amoniu în jurul bucății de carne. Este vizibilă pe fondul negru.
- Reacție pozitivă – carne profund alterată. Se formează un ”fum” abundent de clorură de amoniu care umple tot flaconul.

Subiectul 4.

Enunț:

Putrefacția superficială a carnurilor. Cauze, modificări senzoriale și implicații sanitar-veterinare.

Rezolvare:

Este datorată microorganismelor saprofite şi aerobe. Acestea cuprind numeroase specii cu activitate puternic proteolitică, a căror dezvoltare este favorizată de umiditatea existentă la suprafaţa cărnii, mai ales când aceasta nu a fost zvântată înainte de refrigerare, sau când umiditatea relativă este prea ridicată şi activitatea apei este mai mare de 0,96-0,99. Faptul că aceste microorganisme sunt exclusiv aerobe şi depind de o activitate a apei de aproximativ 0,96 explică de ce acest proces este limitat doar la suprafaţa cărnii. În mod normal, în condiţii identice de depozitare, putrefacţia superficială apare la carcasele care au avut un grad mai ridicat de contaminare. Dacă umiditatea relativă este mare ea poate apărea de la început pe toată suprafaţa carcasei, sau dacă nu regional, în zone mai umede: cavitatea toracică, abdominală etc.
Prima modificare percepută senzorial este mirosul neplăcut, specific, amoniacal, datorită produşilor volatili. In timp datorită evoluţiei coloniilor de bacterii la suprafaţă apare o mâzgă.

Din punct de vedere sanitar – veterinar putem întâlni două situații:

- În cazul proceselor avansate, când mirosul este pronunţat iar stratul de mâzgă este gros, carnea se retrage din consum şi eventual se poate procesa în făinuri furajere.
- În procesele incipiente, chiar pe o suprafaţa întinsă, carnea se poate da în consum condiţionat, după spălare cu apă şi oţet şi îndepărtarea mecanică a straturilor superficiale. Se recomandă gătirea imediată cu îndepărtarea primei ape de fierbere; este interzisă însă folosirea acestor cărnuri pentru preparatele din carne sau pentru conserve, fie singure fie în amestec.

Subiectul 5.

Enunț:

Aditivi alimentari. Nitritul de sodiu și de potasiu. Rol, aspecte legate de siguranta folosirii in industria alimentara. Posibilități de inlocuire cu alți compusi netoxici.

Rezolvare:

Nitritul de sodiu sau de potasiu (E250) $NaNO_2$, KNO_2.

Functii: Conservant artificial, colorant indirect
Are rol de:
- Conservant fiind bactericid eficient împotriva bacteriei Clostridium botulinum din produsele din carne
- Colorant indirect - intensifica culoarea roz a produselor din carne – reacționează cu mioglobina din fibrele musculare și se formează nitrozomioglobina de culoare roz.

-Inhibitor al oxidarii lipidelor, proces ce duce la rîncezirea acestora.

E250 este interzis în Norvegia, Suedia, Germania si Canada.

Nitritii se gasesc in alimentele procesate (cârnați, parizer, salam, carne afumată) și în anumite tipuri de cosmetice, bere și în tutun.

Siguranța alimentară:

Potrivit legislației europene, nitritul de sodiu poate fi introdus în alimente doar în amestec cu sarea de bucătărie iar concentratia maxima admisa este de 0.06%. Nitritul de sodiu este o substanţă ce poate produce cancer din cauza interacţiunii acestuia cu proteinele din alimente. Această reacţie duce la formarea de nitrozamine. Nitrozaminele sunt considerate ca fiind compuşi cancerigeni. Un alt efect dăunător asupra organismului uman este methemoglobinemia caracterizata prin creșterea concentrației sangvine de methemoglobină (metHb), o moleculă incapabilă să transporte oxigenul. Methemoglobina este un compus similar hemoglobinei, doar că ionul feros (Fe2+) (ion central al hemoglobinei) a fost ionizat la ionul feric (Fe3+), incapabil să asigure transportul oxigenului în sânge.

Pentru a diminua cantitatea de nitrozamine care se formeaza in cazul folosirii nitritului de sodiu, producătorii din industria alimentară adaugă în alimente:

- Vitamina C (acid ascorbic)
- Vitamina E (tocoferol).

<u>Subiectul nr. 6</u>

Enunț: Domeniile de aplicare a controlului fitosanitar în România/Comunitatea Europeană.

Rezolvare:

a) Asigurarea protecției fitosanitare a teritoriului României/Comunității prin prevenirea introducerii, stabilirii și răspândirii organismelor de carantină dăunătoare plantelor, produselor vegetale sau a altor obiecte necunoscute că apar în Comunitate.
b) Asigurarea unui material destinat plantării sănătos de la începutul lanțului de producer prin prevenirea răspândirii organismelor dăunătoare care sunt introduce în Comunitate odată cu materialul destinat plantării.
c) Controlul organismelor dăunătoare care au o distribuție limitată și care necesită măsuri stricte de control oficial pentru prevenirea răspândirii.
d) Monitorizarea calității produselor de protecție a plantelor și controlul produselor de protecție a plantelor la comercializare și utilizare.
e) Asigurarea sănătății publice, siguranței alimentelor, utilizatorilor și a mediului înconjurător prin monitorizarea reziduurilor din plante și produse vegetale ce provin din producția internă, de pe piața intracomunitară și cele destinate exportului.
f) Coordonarea, îndrumarea tehnică și controlul activității în domeniul omologării și reomologării produselor de protecție a plantelor ce pot fi utilizate în România.
g) Diminuarea riscului asociat utilizării produselor de protecție a plantelor.

<u>Subiectul nr. 7</u>

Enunț: Obiectivele controlului fitosanitar.

Rezolvare:

Controlul fitosanitar are două obiective:

- Identificarea tuturor dăunătorilor și agenților fitopatogeni din cultura controlată și monitorizarea evoluției acestora

- Stabilirea frecvenței și intensității atacului produs de aceștia, respective a gradului de atac al patogenului.

Subiectul nr. 8

Enunț: Măsuri de carantină fitosanitară.

Rezolvare:

Prin carantină fitosanitară se înţelege în sens strict interdicţia ce se aplică unui teritoriu infestat sau infectat de un dăunător sau agent patogen foarte periculos privind circulația produselor sau a plantelor agricole, a altor mijloace ce ar putea transmite dăunătorul sau agentul patogen pe noi teritorii.

In sens generalizat prin carantină fitosanitară se înțelege orice măsură care tinde să ferească plantațiile agricole sau culturile de pe un teritoriu (ţară, regiune) de infestarea sau infectarea cu noi agenţi patogeni sau dăunători deosebit de periculoşi, inexistenţi pe teritoriul respectiv sau localizaţi doar în anumite zone ale acestuia, dar şi măsurile care tind să lichideze focarele unor astfel de dăunători sau agenţi patogeni.

Dăunătorii şi agenţii patogeni care fac obiectul măsurilor de carantină fitosanitară sunt prevăzuţi în legislaţie. Există măsuri de carantină fitosanitară externă: la import, la export şi la tranzit şi măsuri de carantină fitosanitară internă:

- stabilirea ariei de răspândire a dăunătorilor şi agenţilor patogeni prin controale fitosanitare
- interzicerea tranportului în restul ţării a produselor de origine vegetală din zone supuse regimului de carantină
- controlul fitosanitar asupra circulaţiei produselor agricole în interiorul ţării şi a celor destinate exportului
- acţiuni de combatere a dăunătorilor şi agenţilor patogeni de carantină şi lichidarea acestor focare.

Subiectul nr. 9

Enunț: Modificările care apar în timpul depozitării produselor vegetale.

Rezolvare:

Modificări fizice

Sunt produse în general de factorii fizico-mecanici (variaţia temperaturii şi a umidităţii) din spaţiile de depozitare. Solicitările mecanice distrug ambalajele și uneori produsele din acestea.

Modificările chimice apărute în timpul depozitării produselor vegetale sunt reprezentate prin schimbări ale conținutului de apă, ale acidității, degradări și descompuneri ale componentelor organice cu eliminare de substanțe mai mult sau mai puțin toxice pentru sănătatea umană.

Modificările biochimice sunt o consecință a activității enzimelor existente în produsele vegetale. Ele duc la desfășurarea unor procese biochimice ca respirația, maturarea și autoliza.

Modificările microbiologice apar din cauza prezenței microorganismelor și enzimelor acestora și care pot produce modificări nedorite unor componente nutritive (lipide, glucide) în procesele de mucegăire, fermentație și putrefacție. Cele mai multe și mari deprecieri le produc mucegaiurile, drojdiile și bacteriile existente în depozite.

Subiectul nr. 10

Enunț: Proceduri generale privind inspecția plantelor, produselor vegetale și a altor obiecte conexe.

Rezolvare:

Inspecția realizată la intrarea sau la circulația pe teritoriul României/Comunității Europene a

plantelor, produselor vegetale sau altor obiecte constituie o verificare a respectării condițiilor fitosanitare.

O inspecție se compune din:

- control documentar
- control de identitate
- control fitosanitar

Controlul documentar

Controlul documentar este sistematic și constă în verificarea existenței conformității documentelor care trebuie să însoțească marfa (**certificat fitosanitar original**, **pașaport fitosanitar**, **document fitosanitar de circulație**, **documente de identitate și calitate**, alte documente însoțitoare etc.).

Controlul de identitate

Controlul de identitate este sistematic și constă în a verifica dacă marfa corespunde indicațiilor din documentele de însoțire (verificarea concordanței între plantele, produsele vegetale sau alte obiecte menționate pe certificatul fitosanitar și cele prezentate la inspecție, se verifică și cantitățile declarate ex.: număr de plante) și totodată se verifică eventuala prezență a plantelor, produselor vegetale sau altor obiecte prohibite. Mențiunile existente pe etichetele ambalajelor trebuie verificate. Ele permit să se verifice originea plantelor, produselor vegetale sau altor obiecte.

Controlul fitosanitar

Constă în:

- realizarea unei inspecții cel puțin vizuală a plantelor, produselor vegetale sau altor obiecte în scopul depistării organismelor dăunătoare
- verificarea conformității plantelor, produselor vegetale sau altor obiecte cu exigențele specifice controlabile prin examen vizual, de exemplu: repaus vegetativ, absența resturilor vegetale, florilor și fructelor, absența frunzelor și pedunculilor, prezența pe ambalaj a mărcilor recunoscute internațional

Acest control poate conduce la prelevări de probe, în special pentru a confirma prezența unui organism dăunător, sau pentru a pune în aplicare un plan de monitorizare stabilit la nivel național.