## Cuprins

MATEMATICĂ ..... 2

FIZICĂ ŞI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ ..... 8

UNITĂŢI DE MĂSURĂ ÎN S.I. ..... 14

CHIMIE ANORGANICĂ ..... 15

CHIMIE FIZICA ..... 21

CHIMIE ORGANICA ..... 300

HIDRODINAMICA ..... 34

TRANSFER TERMIC ..... 38

TRANSFER DE MASA ..... 45

AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + OPTIMIZĂRI ..... 511

REACTOARE ..... 55

ANALIZA SI CONTROL ..... 60

REACŢIILE COMPUŞILOR ORGANICI ..... 63

TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ ..... 66

MEDICAMENTE, COLORANŢI, ANTIDĂUNĂTORI ..... 711

**MATEMATICĂ**

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

***Răspuns*:**

Fie $f \in C^{n+1}(I)$. Atunci are loc formula lui Taylor

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

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

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

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

unde *c* este situat între $x_0$ şi x.

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

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

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

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

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

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

***Răspuns*:**

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

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

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

dacă limitele sunt finite.

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

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

unde

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

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

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

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

***Răspuns:***

Dacă funcţiile $f, g : \mathrm{I} \to \mathbf{R}$ sunt derivabile cu derivatele $f', g'$: $\mathrm{I} \to \mathbf{R}$ 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, $I = \int_0^1 xe^x dx = \int_0^1 x(e^x)' dx = xe^x\Big|_0^1 - \int_0^1 e^x dx = e - e^x\Big|_0^1 = e-(e-1) = 1.$

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

***Răspuns*:**

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

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

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

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

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

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

Diferenţiala de ordinul doi în punctul A este

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Răspuns*:**

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

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

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

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

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

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

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

***Răspuns*:**

Ecuaţia dreptei AB este

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

Lungimea segmentului AB este

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

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

***Răspuns:***

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

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

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

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

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

***Răspuns*:**

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

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

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

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

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

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

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

***Răspuns*:**

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

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

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

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

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

**Subiectul 10.**

**Scrieţi formulele fundamentale ale logaritmului natural. Calculaţi expresia**

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

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

a) $\ln e=1$ şi $\ln 1=0,$

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

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

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

Expresia dată devine

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

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

## *Aplicaţii*

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

***Soluţie:***

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

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

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

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

unde $a, c$ sunt două constante reale.

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

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

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

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

***Soluţie:***

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

b) Calculăm diferenţiala de ordinul doi dată de formula

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

Obţinem

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

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

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

## FIZICĂ ŞI FUNDAMENTE DE INGINERIE ELECTRICĂ

### Subiectul nr. 1

**Principiul al doilea al dinamicii.**

***Răspuns:***

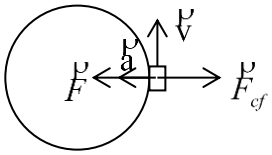
*Accelerația imprimată unui corp de masă dată este direct proporţională cu forţa care acţionează asupra corpului şi invers proporţională cu masa corpului.*

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

unde mărimile au următoarea semnificaţie: $m$ este masa corpului [kg], $\vec{a}$ este accelerația [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 accelerația modifică direcţia vitezei. În acest caz, principiul al doilea al dinamicii se exprimă prin relația:

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




unde $F$ – reprezintă modulul forţei centripete [N], $a$ – modulul accelerației [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 accelerație au direcţia razei cercului şi sensul spre centrul cercului de rotație.

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

### Subiectul nr. 2

**Legea lui Arhimede**

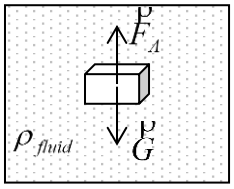
***Răspuns:***

*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], $\rho_{fluid}$ - densitatea fluidului [kg/m$^3$], $V$ - volumul de fluid dezlocuit de corp [m$^3$], $g$ - accelerația 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, $\nu$ - 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:***

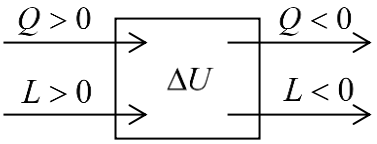
*Variaţia energiei interne a unui sistem termodinamic este egală cu energia schimbată de acesta cu exteriorul sub formă de lucru mecanic şi căldură.*

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

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.

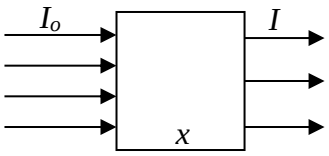
**Subiectul nr. 5**

**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.

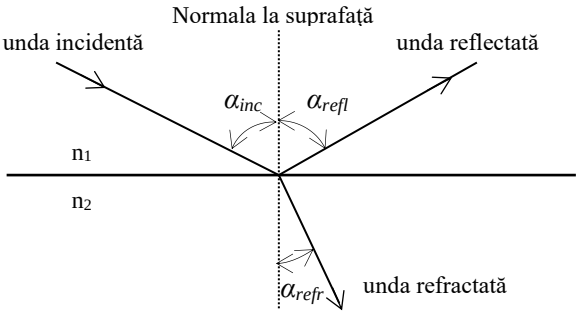
**Subiectul nr. 6**

**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, $\alpha_{inc}$ este unghiul de incidenţă, $\alpha_{refr}$ este unghiul de refracţie.

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

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

**<u>Subiectul nr. 7</u>**

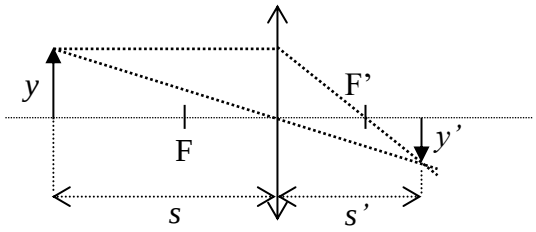
**Lentila optică**

***Răspuns:***

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

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

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




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

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

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

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

Unitatea de măsură pentru convergenţa lentilei este *dioptria* ($\delta$) .

**<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 $\Gamma$ ) străbătut de un flux magnetic variabil în timp.

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

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

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

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

Raportul celor două tensiuni electromotoare:

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

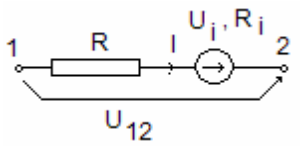
se numeşte *raportul de transformare* al transformatorului.

**<u>Subiectul nr. 9</u>**

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

***Rezolvare:***

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




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

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

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

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

**<u>Subiectul nr. 10</u>**

**Enunţ: Enunţaţi teoremele lui Kirchhoff**

***Rezolvare:***

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

Prima teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relaţia:

$$\sum_i I_i = 0$$

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

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

A doua teoremă a lui Kirchhoff se exprimă prin relaţia:

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

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

**UNITĂŢI DE MĂSURĂ ÎN S.I.**

| Nr. crt. | Denumirea mărimii | Unitatea de măsură | Submultipli ai unităţii de măsură | Multipli ai unităţii de măsură | Unităţi practice |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Masa | [kg] - kilogram | 1 kg = 10 hg =$10^2$ dag =$10^3$ g = =$10^4$ dg=$10^5$ cg=$10^6$ mg=$10^9$ μg | 1 kg =$10^{-2}$ q =$10^{-3}$ t<br>1 t = 10 q = $10^3$ kg | |
| 2 | Lungime | [m] - metru | 1 m = 10 dm =$10^2$ cm = $10^3$ mm = $10^6$ μm =$10^9$ nm =$10^{10}$ Å =$10^{12}$ pm | 1 m = $10^{-1}$ dam =$10^{-2}$ hm =$10^{-3}$ km = $10^{-6}$ Mm =$10^{-9}$ Gm=$10^{-12}$ Tm | |
| 3 | Timp | [s] – secundă | 1 zi = 24 h = 1440 min = 86 400 s | 1 min = 60 s; 1 h = 60 min = 3600 s | |
| 4 | Temperatura absolută | [K] – Kelvin | | | t [°C] = T[K] - 273.15 |
| 5 | Intensitatea curentului electric | [A] - Ampere | 1A=$10^3$mA=$10^6$μA=$10^9$nA=$10^{12}$pA | 1A = $10^{-3}$ kA = $10^{-6}$ MA | |
| 6 | Intensitatea luminoasă | [cd] – candela | | | |
| 7 | Cantitatea de substanţă | [mol] | | 1mol = $10^{-3}$ kmol | |
| 8 | Puterea | [W] – Watt | 1W = $10^3$ mW = $10^6$ μW | 1W=$10^{-3}$kW =<br>=$10^{-6}$ MW = $10^{-9}$ GW=$10^{-12}$ TW | [CP] – cal putere<br>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<br>1 atm = 101325 Pa<br>1mm Hg ≈ 133.3 Pa |
| 10 | Rezistenţa electrică | [Ω] – Ohm | 1Ω=$10^3$mΩ=<br>$10^6$μΩ=$10^9$nΩ | 1 Ω =$10^{-3}$kΩ =$10^{-6}$MΩ = $10^{-9}$GΩ | |
| 11 | Tensiunea electrică | [V] – Volt | 1V=$10^3$mV=$10^6$ μV | 1 V =$10^{-3}$kV =$10^{-6}$MV =$10^{-9}$GV | |
| 12 | Sarcina electrică | [C] – Coulomb | 1C = $10^3$mC =<br>=$10^6$ μC = $10^9$ nC = $10^{12}$ pC | | |
| 13 | Energia | [J] – Joule | 1J=$10^3$mJ=$10^6$ μJ | 1 J =$10^{-3}$kJ =$10^{-6}$MJ = $10^{-9}$GJ | [kWh] (kilowattoră)<br>1 kWh = 3600 kJ |
| 14 | Forţa | [N] – Newton | 1N=$10^3$mN=$10^6$ μN | 1 N =$10^{-3}$kN =$10^{-6}$MN = $10^{-9}$GN | |
| 15 | Conductivitatea | [S/m] – Siemens pe metru | 1 S /m = $10^3$ mS/m = $10^6$ μS/m | 1 S/m==$10^{-3}$ kS/m ==$10^{-6}$ MS/m | |

## CHIMIE ANORGANICĂ
**SUBIECTE TEORETICE**:

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

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

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

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

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

**6.** Definiti noţiunea de pH

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

**8.** Calculul pH-ului soluţiilor de acizi tari.

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

**10.** Calculul pH-ului soluţiilor de baze tari.

**APLICAȚII NUMERICE (probleme)**:

**1.** Se consideră cuplurile conjugate AS/BS:

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

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

Se cer următoarele:

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

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

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

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

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

**REZOLVĂRI SUBIECTE TEORETICE**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

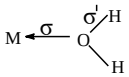
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_{BS}) \qquad (2)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$HS^-$:

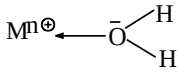
(1) $\underset{AS}{HS^-_{(aq)}} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons \underset{BS}{S^{2-}_{(aq)}} + H_3O^+_{(aq)}$ $pK_{a2} = 12{,}92$

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

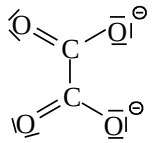
$$S^{1/2} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{7{,}00 + 12{,}92}{2} = 9{,}96$$

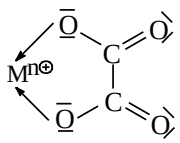
$S^{1/2} > 7$ , $HS^-$ este amfolit cu caracter predominant bazic (amb).

**5.** Capacitatea de coordinare (liganţa sau dentarea) a unui ligand, *q*, reprezintă numărul de atomi donori prin care lignd se leagă direct de ionul central (numărul de legături σ pe care le poate realiza ligandul cu ionul central).
După valoarea lui q, liganzii se pot clasifica astfel:
- liganzi monodentaţi (q = 1), se leagă printr-un singur atom donor, formează o singură legătură coordinativă σ, de exemplu:

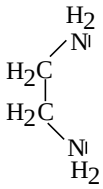


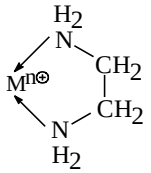
- liganzi polidentaţi (q ≥ 2; q = 2 - liganzi bidentaţi; q = 3 - liganzi tridentaţi etc.), care au capacitatea de a se coordina în două sau mai multe puncte coordinative.
Prin coordinarea acestor liganzi se formează cicluri chelatice (în limba greacă kele înseamnă cleşte). Exemple:
- dianionul oxalat





- etilendiamina (en)





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

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

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

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

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

**7.** *I) Cupluri redox care nu implică participarea ionilor $H_3O^+(H^+)$ sau $HO^-$*

Sunt de forma: $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ (se reprezintă simbolic: Ox/Red)

Exemple: a) $M^{n+}/M$; $M^{n+}/M^{n'+}$ (n' < n)

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

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

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

Aceste cupluri se formulează:

$$Ox + ne + mH^+ \rightleftharpoons Red + m/2H_2O$$

Exemplu: $\overset{(+6)}{Cr_2}O_7^{2-} + 2{\cdot}3e + 7{\cdot}2H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

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

În forma generală, aceste cupluri se reprezintă:

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

Exemple:

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

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

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

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

**8.**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

O categorie importantă de baze tari o constituie hidroxizii ionici ai metalelor din grupa Ia (hidroxizi alcalini, MOH - cu excepţia LiOH - , BS).
În soluţiile apoase, aceştia sunt disociaţi în ioni, cu generarea aquacationilor, acizi foarte slabi:

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

Pentru o bază tare, cum este NaOH, concentraţia ionului hidroxid în apă este practic egală cu concentraţia analitică iniţială, C, a bazei. Aşadar, pentru soluţii de baze tari, pOH-ul (implicit pH-ul, pH = 14 - pOH) se calculează uşor, concentraţia ionului $HO^-$ rezultând direct din concentraţia analitică a bazei:
$[HO^-] \cong C_{BT}$ dacă $C_{BT} \geq 10^{-6}$ mol $L^{-1}$
şi prin urmare : $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{BT}$ (1)

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

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

## REZOLVĂRI APLICAŢII NUMERICE

**1.** Pentru cuplul (1):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

a) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + HO^-$ $pK_{b1}=14-pK_{a1}=14 - 2{,}12 = 11{,}88$
BS $K_{b1} = 10^{-11,88}$ mol $L^{-1}$
b) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $pK_{a2}= 7{,}21$; $K_{a2} = 10^{-7,21}$ mol $L^{-1}$
AS

---

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

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

I - disproporţionare acido-bazică
II - amfoterizare, neutralizare

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

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

Respectiv: $[HO^-]_{(a)} < [H_3O^+]_{(b)} \Rightarrow$ pH-ul soluţiei < 7

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(2{,}12 + 7{,}21);\ pH = 4{,}66 \Rightarrow NaH_2PO_{4(s)}$$ prezintă hidroliză acidă.

**4**. În cazul AgCl se stabileşte echilibrul de solubilitate :

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

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

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

---

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

**5**. NaOH - bază tare (BT)
pH + pOH = 14 ⇒ pOH = 14-13 ⇒ pOH =1
$[HO^-] = 10^{-pOH}$ ; $[HO^-] \cong C_{BT} \Rightarrow C_{BT} = 10^{-1}$ M

**CHIMIE FIZICA**

Subiecte teoretice:

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

Aplicații de calcul (probleme):

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

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

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

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

R = 8,314 J/mol K

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

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

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

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

R = 8,314 J/mol K

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

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_2$$

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

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

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

Să se calculeze valoarea constantei de echilibru $K_{P/P^0}$, randamentul de conversie și randamentele de reacție, la temperatura de 500 K și presiunea $P = 0{,}1P^0 = 0{,}1.10^5$ Pa

Se cunoaște: R = 8,314 J/mol.K

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

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

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

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

Se cunoaște R = 8,314 J/mol K

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

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

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

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

**REZOLVĂRI SUBIECTE TEORETICE:**

1.

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

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

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

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

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

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

   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*.

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

   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*.

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

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

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

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

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

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

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

$dS \geq 0$

$\Delta S \geq 0$

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

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

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

$S_o = 0$

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

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

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

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

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

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

9. Un amestec azeotrop binar este un amestec de doi componenți în stare lichidă și prezintă următoarele caracteristici:
   - Fierbe la o temperatură fixă, bine determinată şi nu pe un interval de temperatură ca în cazul soluţiilor cu compoziţie diferită de cea a azeotropului.
   - Prin fierberea unui amestec azeotrop se formează vapori ce prezintă aceeaşi compoziţie cu cea a fazei lichide din care provin.
   - Prin distilarea unui amestec azeotrop nu pot fi separaţi cei doi componenţi în stare pură.
10. Un amestec de compoziţie eutectică prezintă următoarele caracteristici:
   - Se solidifică (topeşte) la o temperatură unică, perfect determinată (temperatura eutectică) şi nu pe un interval de temperatură ca în cazul oricărei soluţii de compoziţie diferită de cea a eutecticului.
   - Temperatura corespunzătoare transformării de fază a unui amestec eutectic este mai mică decât cea a oricăruia dintre componenţii care îl alcătuiesc. Rezultă că temperatura eutectică este temperatura cea mai scăzută la care în sistem mai poate exista fază lichidă în echilibru cu faze solide.
   - Din soluţia de compoziţie eutectică se separă prin solidificare cristale din ambii componenţi.

**REZOLVARI APLICAȚII NUMERICE**

P1.

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

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

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

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

$$\Delta U = Q + W \quad W = -Q = -\nu RT \ln\frac{V_2}{V_1} = -19{,}53\cdot 8{,}314\cdot 693 \ln\frac{3\cdot 0{,}75}{0{,}75} = -12362{,}34\ J$$

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

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

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

P2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

P3.

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

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

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

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

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_2$$

| Număr de moli | *R(g)* | *$P_1$(g)* | *$P_2$ (g)* | Total |
|---|---|---|---|---|
| iniţial | 1 | 0 | 0 | 1 |
| transformaţi | α | 0 | 0 | α |
| la echilibru | 1-α | α | α | $\sum n_e = 1+\alpha$ |

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

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

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

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

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

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

P4. a.

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

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

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

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

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

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

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

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

b.

<u>Influența temperaturii</u>

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

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

La creșterea temperaturii, valoarea constantei de echilibru $K_{P/P^0}$ va crește, gradul de transformare $\alpha$ va crește, iar randamentul de conversie $\eta$, va crește și el.

<u>Influența presiunii</u>

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

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

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

<u>Influența gazului inert</u>

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

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

P5.

a.

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

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

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

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

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

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

b.

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

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

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

## CHIMIE ORGANICA

**Subiectul 1:**
***Formulele compușilor organici: formule procentuale, formule brute, formule moleculare, (definiții);***

Formulele compușilor organici se obțin prin analiza elementară calitativă și cantitativă, prin analiză chimică funcțională și mai ales prin analiza prin metode spectroscopice (spectroscopie UV-VIZ, IR, spectroscopie RMN, spectrometrie de masă și difracție de raze X pe monocristale).
Formula (compoziția) procentuală se obține prin analiza elementară cantitativă; formula procentuală reprezintă cantitatea (exprimată în unități de masă, grame) din fiecare element conținut în moleculă în 100 de grame de substanță.
Formula brută rezultă din formula procentuală; reprezintă raportul elementelor din moleculă (normat la cifre reale întregi). Formula brută se obține prin calculul numărului de atomi-gram din fiecare element conținut în 100g de substanță (prin împărțirea procentului la masa atomică a elementului) și apoi normarea acestor numere de atomi-gram prin împărțirea fiecăruia la numărul cel mai mic.
Formula moleculară reprezintă tipul și numărul atomilor din moleculă; se determină din formula brută și din masa moleculară determinată experimental.

**Subiectul 2:**
***Formule de constituție (definiție, exemple)***

Formula de constituție reprezintă felul, numărul și modul de legare al atomilor din moleculă; modul de legare al atomilor din moleculă depinde de următoarele postulate ale "teoriei structurii compușilor organici":
-valența atomilor din moleculă: C – 4 ; H – 1; O – 2 : Halogeni – 1 ; N – variabil 3,5; etc;
-posibilitatea formării legăturilor C–C și formarea de catene de atomi de carbon (liniare, ramificate, ciclice, numai cu legături simple, sau și cu legături duble sau triple);
-posibilitatea izomerilor de constituție, care sunt compuși cu aceeași formulă moleculară dar cu constituție și proprietăți diferite.

**Subiectul 3:**
***Efecte electronice în compușii organici (definiții, clasificare, exemple).***

Efectele electronice sunt o reprezentare calitativă a influenței legăturilor covalente polare (**efectul inductiv I)** și a conjugării, care poate să apară în moleculele cu electroni $\pi$ sau p despărțiți de o singură legătură simplă (**efectul mezomer M)**.
Clasificare:
- efectul inductiv I înseamnă polarizarea electronilor din legături $\sigma$ și $\pi$ spre atomul cel mai electronegativ în cadrul unor legături polare (de exemplu o legătură C – Cl sau o legătură C – Li );
- efectul mezomer M, înseamnă deplasarea unor electroni $\pi$ sau p ca urmare a conjugării; efectul mezomer se exprimă prin structuri limită.

Ambele tipuri de efecte se clasifică în:
- efect inductiv sau mezomer donor de electroni, care micșorează densitatea de electroni la atomul sau grupa care în exercită ( efect + I sau + M);
- efect inductiv atrăgător de electroni sau mezomer acceptor de electroni, care mărește densitatea de electroni la atomul sau grupa care îl exercită (efect – I sau – M).

**Subiectul 4:**
***Izomeria de configurație, definiție clasificare.***

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

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

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

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

**Subiectul 5:**
***Hidrocarburi: definiție, clasificare.***

Hidrocarburile sunt combinații ale carbonului cu hidrogenul care conțin catene de atomi de carbon legați prin legături simple, duble, triple, în sisteme aciclice sau ciclice.
Clasificare:

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

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

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

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

- hidrocarburi aromatice (arene): sunt hidrocarburi care conțin o structură ciclică plană, cu legături duble conjugate continuu, iar numărul de electroni π corespund unei formule de forma 4n+2 (de exemplu o catenă ciclică plană de 6 atomi de carbon cu trei duble legături conjugate și 6 electroni π, este nucleul benzenic $C_6H_6$); hidrocarburile aromatice prezintă o serie de proprietăți specifice denumite caracter aromatic; formula generală (pentru arenele care au un singur nucleu benzenic) $C_nH_{2n-6}$.

**Subiectul 6:**
***Reacții de polimerizare ale hidrocarburilor nesaturate (definiție, exemple)***

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

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

În aceste reacții molecula nesaturată **A** este monomerul, **n** este gradul de polimerizare și produsul $\mathbf{A_n}$ este polimerul (un amestec de molecule macromoleculare cu grade de polimerizare diferite);
Exemplu: polimerizarea *propenei:*

**Subiectul 7:**
***Compuși cu grupe funcționale eterogene monovalente (definiție, clasificare)***

Grupele funcționale eterogene sunt atomi sau grupe de atomi care conțin și alte elemente în afară de C și H (halogeni, oxigen, sulf, azot, fosfor, siliciu, bor sau metale) și care sunt legate de un atom de carbon dintr-

o hidrocarbură (saturată, nesaturată, ciclică); o grupă funcțională determină anumite proprietăți specifice (funcție chimică) tuturor compușilor care o conțin.
Grupele funcționale monovalente înlocuiesc un singur atom de hidrogen de la un atom de carbon dintr-o hidrocarbură.
Clasificare:
În funcție de natura heteroatomului și grupa din sistemul periodic (*câteva exemple*):

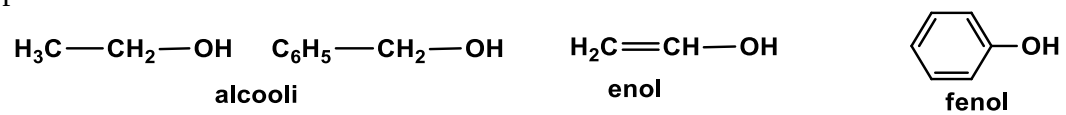
- derivați halogenați care au un atom de halogen (F, Cl, Br, I) legat de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – Hal) ;
- derivați hidroxilici care au un atom de oxigen dintr-o grupă – OH legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură (R – OH); în funcție de natura atomului de carbon se clasifică:
  - alcooli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat $sp^3$;
  - enoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat $sp^2$;
  - fenoli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon aromatic;
- derivați cu grupe funcționale monovalente cu azot; pot să fie de mai multe tipuri: amine ($R\text{-}NH_2$, $R_2NH$, $R_3N$), săruri cuaternare de amoniu ($R_4N^+X^-$), nitroderivați ($R\text{-}NO_2$), nitrozoderivați (R-NO), hidrazine ($R\text{-}NH\text{-}NH_2$), săruri de diazoniu aromatice ($Ar\text{-}N_2^+X^-$), etc.
- derivați organo-metalici sunt compuși care au un atom de metal (Li, Na, Mg, Ca, Al, Pb, Pt, etc.) legat monovalent de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură.

**Subiectul 8:**
***Derivați hidroxilici (clasificare, exemple, caracterul acid)***

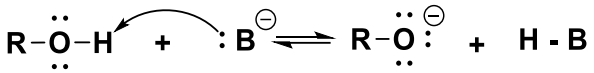
Derivații hidroxilici sunt compuși cu grupa funcțională monovalentă cu oxigen (- OH) legată de un atom de carbon dintr-o hidrocarbură;
Clasificare:
În funcție de natura atomului de carbon se clasifică:

- alcooli în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat $sp^3$;
- <u>enoli</u> în care grupa – OH este legată de un atom de carbon hibridizat $sp^2$;
- <u>fenoli</u> în care grupa – OH este legată de un atom de carbon aromatic hibridizat $sp^2$;

Exemple:



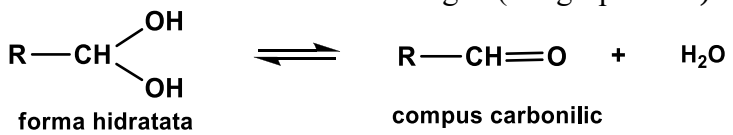

Caracterul acid al compușilor hidroxilici este determinat de posibilitatea cedării atomului de hidrogen din grupa –OH sub formă de proton unei baze:




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

**Subiectul 9:**
***Compuși cu grupa funcțională bivalentă (definiție, clasificare, reacții de adiție)***

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

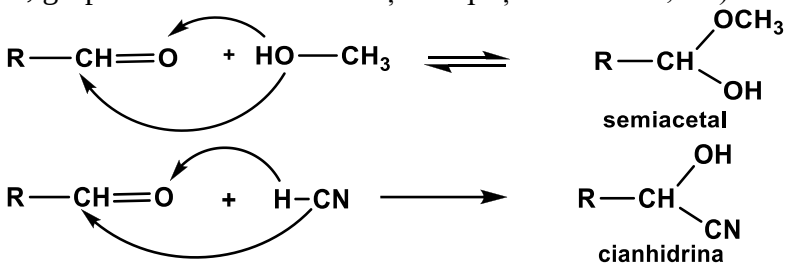



Clasificare:
În funcție de radicalii legați de atomul de carbon carbonilic (C=O) se clasifică în:

- formaldehidă, $CH_2{=}O$, cu doi atomi de hidrogen legați de grupa C=O;

- aldehide, R – CH=O, cu un atom de hidrogen și un radical de hidrocarbură legați de grupa C=O;
- cetone, $R_2C=O$, cu doi radicali identici sau diferiți legați de grupa C=O.

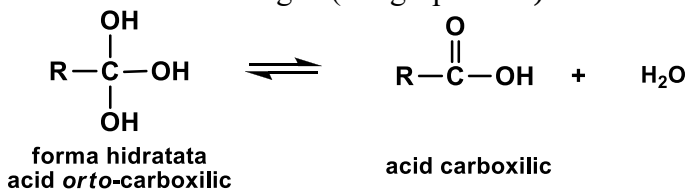
Reacțiile de adiție sunt caracteristice compușilor nesaturați (alchene, alchine, compuși carbonilici). La compușii carbonilici au loc mai ales adiții nucleofile cu reactanți nucleofili (apa, alcooli, HCN, compuși organo-metalici, grupe metilen-active din alți compuși carbonilici, etc):




**Subiectul 10:**

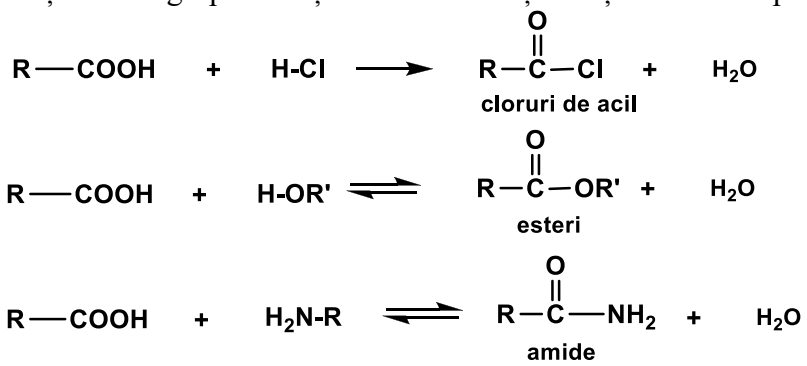
***Compuși cu grupă funcțională trivalentă (definiție, derivați funcționali).***

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




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

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



## HIDRODINAMICĂ

**1. Definiți vâscozitatea.**

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

**2. Criteriul lui Reynolds - relația matematică, semnificația mărimilor și unitățile lor de măsură.**

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

în care: w – viteza [m/s]; $d_{ech}$ – diametrul echivalent al secțiunii de curgere [m]; ρ – densitatea [kg/m$^3$]; η- viscozitatea dinamică [ $Pa \cdot s$ (kg/m·s)].

**3. Pierderea de presiune prin frecare - relația matematică, semnificația mărimilor și unitățile lor de măsură.**

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

în care: λ – coeficient de frecare; L – lungimea conductei [m]; $d_{ech}$ – diametrul echivalent a spațiului de curgere [m]; ρ – densitatea fluidului [kg/m$^3$]; w – viteza fluidului [m/s]; .

**4. Ce funcţii realizează o pompă?**

Pompele sunt maşini hidraulice care furnizează unui lichid energia hidraulică necesară pentru:
- ridicarea lichidului la o anumită înălţime geometrică
- creşterea energiei cinetice a fluidului
- realizarea presiunii statice necesară când instalaţia de recepţie lucrează la o presiune mai mare decât instalaţia de alimentare
- compensarea pierderilor de energie care apar în timpul curgerii.

**5. Definiţi sedimentarea.**

Sedimentarea constă în separarea fazei solide din sisteme eterogene sub acţiunea diferenţială a forţei gravitaţionale asupra fazelor cu densităţi diferite.

**6. Avantajele filtrelor electrice.**

Avantajele filtrelor electrice sunt:
- realizează un grad înalt de desprăfuire pentru debite variabile de gaz
- au rezistenţă hidraulică mică
- funcţionează într-un domeniu larg de temperaturi
- prezintă eficienţă ridicată atât pentru praful grosier cât şi pentru cel micronizat
- funcţionează complet automatizat.

**7. Definiţi forţa motoare a procesului de filtrare.**

Forţa motoare a filtrării este diferenţa de presiune dintre cele două feţe ale mediului filtrant; aceasta se crează fie cu ajutorul pompelor de vid – care realizează o depresiune în spaţiul de colectare a filtratului, fie cu ajutorul unor pompe (centrifuge, cu membrană, cu plunger etc.) care pompează suspensia pe suprafaţa filtrantă, realizând o suprapresiune în spațiul suspensiei.

**8. Factorii care influenţează filtrarea.**

Factorii care influenţează filtrarea sunt:
- factori referitori la suspensia de filtrat în funcţie de natura acesteia, de modul de obţinere şi vârstă, de particulele solide prin concentraţia, dimensiunea şi forma lor

- mediul filtrant prin natura sa, dimensiunile porilor, aria suprafeţei, grosimea stratului filtrant respectiv productivitatea filtrului.

**9. Ecuaţia filtrării - relația matematică, semnificația mărimilor și unitățile lor de măsură.**

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

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 filtrante [$m^3/m^2$]; K – constanta precipitatului [$m^3/s$]; $\tau$ - timpul [s]

**10. Precizaţi câteva din aplicaţiile procesului de fluidizare.**

Fluidizarea se utilizează în:
- procese de cracare
- clorurarea hidrocarburilor
- arderea sulfului
- transfer de căldură
- amestecarea solidelor
- uscarea solidelor
- adsorbţie
- tratamente termice.

**Aplicaţii:**

**1.** Calculați presiunea, exprimată în $N/m^2$ și m $H_2O$, la baza unui vas deschis în care se află un strat de fluid cu înălțimea de 2,5 m și densitatea relativă 1,19. Presiunea atmosferică se consideră 760 mmHg. Se dau: densitatea mercurului de 13600 $kg/m^3$, respectiv densitatea apei de 1000 $kg/m^3$.

**Rezolvare:**

- densitatea fluidului:

$\rho_{fluid} = d_r \cdot \rho_{apă} = 1{,}19 \cdot 1000 = 1190\ kg/m^3$

- presiunea, exprimată în $N/m^2$:

$P = P_0 + \rho_{fluid} \cdot g \cdot h_{fluid} = \rho_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg} + \rho_{fluid} \cdot g \cdot h_{fluid}$

$P = 13600 \cdot 9{,}81 \cdot 760 \cdot 10^{-3} + 1190 \cdot 9{,}81 \cdot 2{,}5 = 130580{,}91\ N/m^2$

- presiunea, exprimată în m $H_2O$:

$\rho_{Hg} \cdot g \cdot h_{Hg} = \rho_{apă} \cdot g \cdot h_{apă}$

$$h_{apă} = \frac{\rho_{Hg} \cdot h_{Hg}}{\rho_{apă}} = \frac{13600 \cdot 760 \cdot 10^{-3}}{1000} = 10{,}336\ m\ \ H_2O$$

**2.** Prin spațiul intertubular al unui schimbător de căldură multitubular format din 40 țevi, cu diametrul 35 x 2,5 mm, circulă 66,5 $m^3/h$ apă la temperatura de 20˚C. Să se aprecieze tipul regimului de curgere, știind că diametrul mantalei este de 500 x 5 mm. La temperatura de transport, proprietățile fizice ale apei sunt: densitatea 1000 $kg/m^3$, viscozitate dinamică 1 mPa.s.

**Rezolvare:**

- aprecierea regimului de curgere se face din valoarea cifrei Reynolds:

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

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

$$w = \frac{V}{S} = \frac{V}{0{,}785 \cdot (D_i^2 - nd_e^2)} = \frac{66{,}5}{3600 \cdot 0{,}785 \cdot (0{,}49^2 - 40 \cdot 0{,}035^2)} = 0{,}123 \ {}^{m}/_{s}$$

unde: $D_i$ – diametrul interior al mantalei; $d_e$ – diametrul exterior al țevilor, n – numărul de țevi.

- diametrul interior $D_i$ al mantalei se calculează cu relația:

$$D_i = D_e - 2 \cdot \delta_{manta} = 500 - 2 \cdot 5 = 490 \ mm$$

unde $D_e$ este diametrul exterior al mantalei (500 mm), iar $\delta_{manta}$ este grosimea peretelui acesteia (5 mm).

- diametrul echivalent al spațiului intertubular (dintre manta și țevi) la un schimbător de căldură multitubular:

$$\mathrm{d_{ech}} = \frac{\mathrm{D_i^2 - n \cdot d_e^2}}{\mathrm{D_i + n \cdot d_e}} = \frac{0{,}49^2 - 40 \cdot 0{,}035^2}{0{,}49 + 40 \cdot 0{,}035} = 0{,}1011 \ \mathrm{m}$$

- valoarea cifrei Reynolds:

$$Re = \frac{0{,}123 \cdot 0{,}1011 \cdot 1000}{1 \cdot 10^{-3}} = 124353 > 10^4$$

Deoarece Re $>10^4$, regimul de curgere al apei este turbulent.

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

**Rezolvare:**

- densitatea aerului în condiţii de lucru:

$$\rho_{aer} = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} = 1{,}29 \cdot \frac{273 \cdot 1}{393 \cdot 1} = 0{,}896 kg/m^3$$

- criteriul Arhimede:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_p \cdot \rho_m}{\eta_m^2} = \frac{(1 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 2640 \cdot 0{,}896}{(2{,}2)^2 \cdot 10^{-10}} = 4{,}9 \cdot 10^4$$

unde: $\rho_p$ – densitatea particulelor ($kg/m^3$), $\rho_m$, $\eta_m$ – densitatea ($kg/m^3$), respectiv viscozitatea dinamică ($Pa \cdot s$) a mediului de de fluidizare (aer).

- viteza de fluidizare:

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

- debitul volumic de aer:

$$V = w \cdot A_{col} = w \cdot 0.785 \cdot D_{col}^2 = 2{,}97 \cdot 0{,}785 \cdot 1^2 = 2{,}33 m^3/s = 8393{,}2 \, m^3/h$$

**4.** Printr-o serpentină curge apă la temperatura medie de 80˚C. Diametrul conductei este de 0,05 m iar cel al serpentinei de 1 m. Debitul apei se măsoară cu ajutorul unei diafragme al cărui manometru indică o denivelare Δh=0,5 cm coloană nitrobenzen ($\rho_M$=1200 $kg/m^3$). Să se calculeze pierderea de presiune ştiind că serpentina are 35 de spire. Coeficientul de debit se ia egal cu 0,6. Conducta este confecţionată din oţel

cu coroziune neînsemnată. Orificiul diafragmei este de 2,5 cm. Se dă $\eta_{apa}^{80C} = 0{,}356cP$ şi valoarea coeficientului de frecare $\lambda = 0{,}0483$.

**Rezolvare:**

- viteza apei prin orificiul diafragmei:

$$w_0 = \propto \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot \Delta h \cdot \frac{(\rho_M - \rho)}{\rho}} = 0{,}6 \cdot \sqrt{2 \cdot 9{,}81 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(1200 - 1000)}{1000}} = 0{,}084 m/s$$

- viteza apei prin conducta dreaptă:

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

- lungimea serpentinei:

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

- criteriul Reynolds:

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

- pierderea de presiune prin conducta dreaptă:

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

- coeficientul de corecție:

$$x = \left(1 + 3{,}54 \cdot \frac{d_i}{D_{sp}}\right) = \left(1 + 3{,}54 \cdot \frac{0{,}05}{1}\right) = 1{,}177$$

- pierderea de presiune prin serpentină:

$$\Delta p_{serp} = x \cdot \Delta p_{cond} = 1{,}177 \cdot 23{,}4 = 27{,}5\, N/m^2$$

**TRANSFER TERMIC**

***Subiecte teoretice***

**T1.** Definiţi noţiunile de conductivitate termică, respectiv difuzivitate termică și precizaţi unităţile lor de măsură în SI.

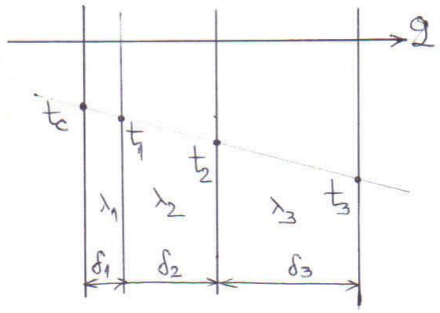
**Răspuns:** Coeficientul de conductivitate termică se defineşte drept cantitatea de căldură care se transmite prin conducție în unitatea de timp, prin unitatea de suprafaţă izotermă, între două secțiuni ale corpului aflate la distanța de 1m, între care există o diferență de temperatură de un grad. Unitatea de măsură în SI: $\frac{W}{m \cdot K}$;

Difuzivitatea termică este o măsură a inerţiei termice a sistemului încălzit, adică proprietatea lui de a se încălzi mai repede sau mai încet. Unitatea de măsură în SI: $\frac{m^2}{s}$.

**T2.** Scrieţi expresia fluxului termic unitar $q$ în cazul transmiterii căldurii prin conducţie, în regim staţionar, printr-un perete plan, omogen, format din trei straturi.

**Răspuns:**

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




în care: $q$ - fluxul termic (încărcarea termică specifică), $\frac{W}{m^2}$; Q - cantitatea de căldură transmisă, $J$; $A$ - suprafaţa peretelui, $m^2$; $\tau$ - timpul, $s$; $R_t = \frac{\delta}{\lambda}$ - rezistenţa termică la conducție a peretelui, $\frac{m^2 \cdot K}{W}$; $\delta$ - grosimea peretelui, $m$; $\lambda$ - conductivitatea termică a peretelui, $\frac{W}{m \cdot K}$; $t_c, t_1, t_2, t_3$ - temperatura suprafeţelor, grd.

**T3.** Precizaţi semnificaţia şi unităţile de măsură ale mărimilor din relaţia:

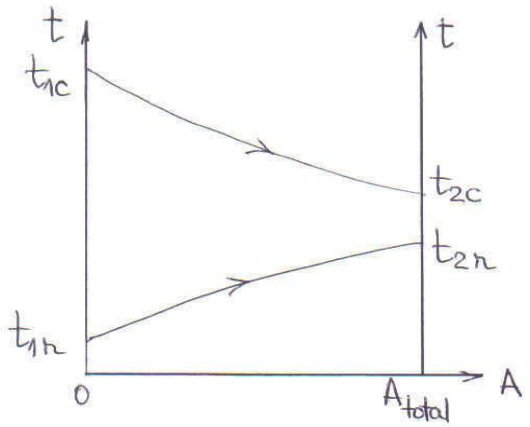
$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \sum r_{dep} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

**Răspuns:** $K$ - coeficient total de transfer termic, $W/m^2 \cdot K$; $\alpha_1, \alpha_2$ - coeficienţi parţiali de transfer termic pentru fluidul cald, respectiv cel rece, $W/m^2 \cdot K$; $1/\alpha_1$, $1/\alpha_2$ - rezistenţe termice la convecţie pentru fluidul cald, respectiv rece, $m^2 \cdot K/W$; $\delta$ - grosimea peretelui ţevii, $m$; $\lambda$ - conductivitatea termică a peretelui,

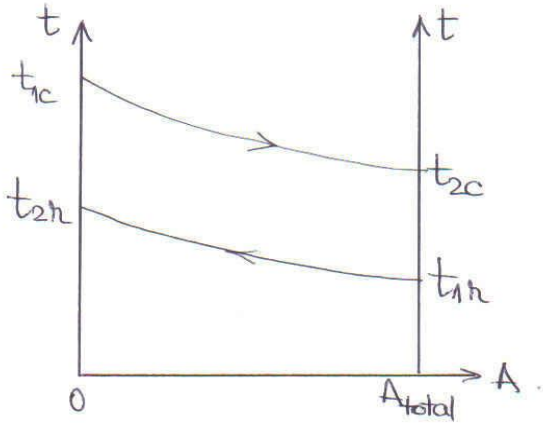
$W/m \cdot K$, $\delta/\lambda$ - rezistenţa termică la conducţie a peretelui, $m^2 \cdot K/W$; $\sum r_{dep}$ - rezistenţa termică a depunerilor (rugină, crustă de piatră etc), $m^2 \cdot K/W$.

**T4.** Calculul diferenţei medii de temperatură pentru cazul în care: **a)** circulaţia fluidelor se face în echi-, respectiv contracurent, fără modificarea stării de agregare; **b)** fluidul cald condensează.

**a)**




**a1)** echicurent




**a2)** contracurent

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

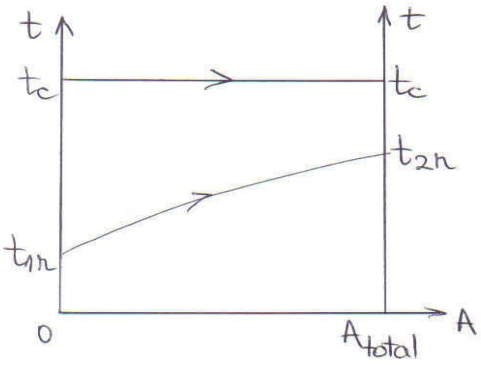
$\Delta t_{min} = t_{2c} - t_{2r}$

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

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

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

**b)**




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

În toate situaţiile prezentate, diferenţa medie de temperatură $\Delta t_{med}$ se calculează cu una din relaţiile:

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

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

**T5.** Scrieți expresia suprafeței de transfer termic a unui schimbător de căldură multitubular și precizați care sunt modalitățile de dispunere a țevilor pe plăcile tubulare.
**Răspuns:** Transferul de căldură între fluidul cald și cel rece se face prin pereții celor **n** țevi, iar suprafața de transfer de căldură ($m^2$) este:

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

unde: $d_{med}$ – diametrul mediu al țevilor, m; L- lungimea țevilor, m.
Repartizarea țevilor pe plăcile tubulare se poate face: a) după hexagoane; b) după pătrate; c) după cercuri concentrice.

**T6.** 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, $m^2$, $\Delta t_{util}$ - diferenţa utilă de temperatură (diferenţa între temperatura aburului primar şi temperatura de fierbere a soluţiei), $^oC$, $\tau$ - timpul, $s$.
-căldura pierdută $Q_{pierdut.}$

**T7.** Criteriile Reynolds ($\mathrm{Re}$), Prandtl ($\mathrm{Pr}$) şi Nusselt ($Nu$): semnificaţia fizică, expresia matematică, semnificaţia mărimilor din relaţia de definiţie şi unităţile lor de măsură.
**Răspuns:** Criteriul Reynolds (Re) caracterizează, prin valoarea lui, regimul de curgere:

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

Criteriul Prandtl (Pr) cuprinde proprietăţile fizice ale fluidului de care depinde transferul termic:

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

Criteriul Nusselt (Nu) caracterizează grosimea stratului limită termic și este definit ca raport între rezistența termică la conducție ($\frac{l}{\lambda}$) și rezistența termică la convecție a fluidului ($\frac{1}{\alpha}$):

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} = \frac{\frac{l}{\lambda}}{\frac{1}{\alpha}} = \frac{R_{t,cond}}{R_{t,conv}}$$

unde: $w$ - viteza fluidului, m/s; $l$ - mărimea geometrică determinantă, m; $\rho$ - densitate, $kg/m^3$; $\eta$ - vâscozitate dinamică, Pa.s; $c$ - căldură specifică, $J/kg \cdot K$; $\lambda$ - coeficient de conductivitate termică, $W/m \cdot K$; $\alpha$ - coeficient parţial de transfer termic prin convecţie, $W/m^2 \cdot K$.

**T8.** Enumerați principalele avantaje ale încălzirii cu vapori și definiți noțiunea de titlul aburului.
**Răspuns:** La modul general, încălzirea cu vapori prezintă următoarele avantaje:

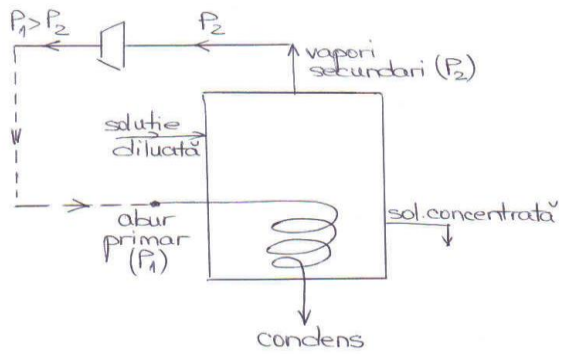
- căldură latentă de vaporizare mare în comparație cu căldura sensibilă cedată de gaze și lichide;
- coeficient de transmitere a căldurii foarte mare ($\alpha \approx 10^4\, W/m^2 \cdot K$);
- temperatură constantă a vaporilor pe tot parcursul cedării căldurii (condensare);
- evitarea supraîncălzirilor locale datorită diferenței relativ scăzute între temperatura vaporilor și cea a materialului de încălzit.

În perioada trecerii de la apă la saturație (apă încălzită până la temperatura de saturație) la abur saturat uscat (când întreaga cantitate de apă s-a vaporizat), amestecul (apă la saturație-abur saturat) se numește abur (saturat) umed (vapori umezi). Proporția de vapori saturați uscați ($m_v$) din amestec se numește titlul aburului (x):

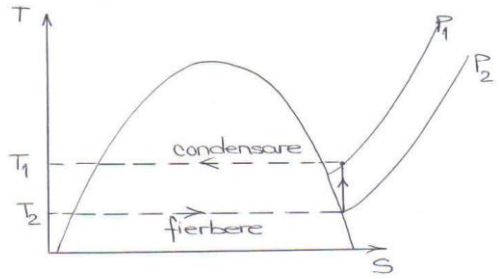
$$x = \frac{m_v}{m_{apa} + m_v}$$

unde $m_{apa}$ – cantitatea de apă la saturație. Valorile titlului variază între 0 (apă la saturație) și 1 (abur saturat uscat).

**T9.** Enunțați principiul evaporării cu pompa de căldură.
**Răspuns:** Principiul evaporării cu pompa de căldură constă în ridicarea temperaturii aburului secundar prin comprimarea adiabatică într-un compresor şi folosirea acestui abur la încălzirea aparatului în care acest abur secundar s-a format. Prin comprimarea adiabatică, lucrul mecanic consumat în compresor se transformă în căldură şi, concomitent cu creşterea temperaturii vaporilor, creşte şi entalpia lor.




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



**T10.** Care sunt principalele dezavantaje ale încălzirii cu gaze de ardere?
**Răspuns:** - randament scăzut al cuptoarelor (~ 30%) deoarece o parte considerabilă a căldurii se pierde în atmosferă împreună cu gazele evacuate;

- datorită căldurii specifice mici a gazelor este necesar un volum considerabil al acestora pentru a ceda aceeași cantitate de căldură, ceea ce implică dificultăți de transport:

- temperatura gazelor de ardere nu poate fi reglată rapid;
- în decursul procesului de cedare de căldură temperatura gazelor de ardere scade în timp;
- gazele au coeficienți parțiali de transfer termic (α) mici;
- temperatura gazelor de ardere este determinată de natura combustibilului utilizat și de cantitatea de aer folosită în procesul de ardere

***Aplicaţii***

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

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

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

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

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

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

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

**A2.** Printr-o conductă cu diametrul exterior 150 mm circulă abur cu presiunea 10 ata ($t_{ab}$ = 179˚C, $r_{ab}$ = 2024 kJ/kg). Conducta este acoperită cu un strat de izolaţie având grosimea de 40 mm și conductivitatea termică $0.055 W/m \cdot K$. Calculaţi căldura pierdută și debitul de condens rezultat într-o oră, pe un metru liniar de conductă. Temperatura suprafeţei exterioare a izolaţiei este 39°C.
**Răspuns:** Se calculează diametrul exterior ale conductei izolate, $d_1$:

$$d_1 = d_0 + 2 \cdot \delta_1 = 150 + 2 \cdot 40 = 230\ mm$$

unde $d_0$ este diametrul exterior al conductei neizolate.

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

$$Q_p = \frac{2 \cdot \pi \cdot L(t_c - t_r) \cdot \lambda}{ln \frac{d_1}{d_0}} = \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot (179 - 39) \cdot 0.055}{ln \frac{230}{150}} = 113.1 \frac{J}{s}$$

Într-o oră, căldura pierdută este: $Q_p = 113.1 \cdot 3600 = 407160\ J/h$.

Cantitatea de condens formată într-o oră va fi:

$$m_{cond} = \frac{Q_p}{r_{ab}} = \frac{407160}{2024000} = 0.2\ kg/h$$

**A3.** În spaţiul tubular al unui schimbător de căldură alcătuit din 173 de ţevi cu diametrul 38 x 2.5mm, se încălzeşte aer de la 10°C la 60°C la presiune atmosferică. Debitul de aer, considerat în condiţii de lucru, este 5800 $m^3/h$. Să se calculeze valoarea coeficientului parţial de transfer termic pentru aer. La temperatura medie a aerului (35˚C) proprietăţile acestuia sunt: densitate 1.14 $kg/m^3$, vâscozitate dinamică 0.019 cP, conductivitatea termică $0.027 W/m \cdot K$ .

**Răspuns:** Din ecuaţia debitului se calculează viteza gazului în ţevile schimbătorului de căldură:

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

în care $n$ este numărul de ţevi, iar $d_i$ diametrul interior al acestora ($d_i = 38 - 2 \cdot 2.5 = 33mm$).

Se stabileşte tipul regimului de curgere calculând valoarea criteriului Reynolds (Re). Densitatea $\rho$ şi vâscozitatea dinamică $\eta$ pentru aer sunt considerate la temperatura medie:

$$Re = \frac{w \cdot d_{ech} \cdot \rho}{\eta} = \frac{10.9 \cdot 0.033 \cdot 1.14}{0.019 \cdot 10^{-3}} = 21582 > 10^4$$

Pentru aer, la valori $\mathrm{Re} > 10^4$, criteriul Nusselt (Nu) se calculează din relaţia:

$$Nu = 0.018 \cdot Re^{0.8} = 0.018 \cdot 21582^{0.8} = 52.8$$

Coeficientul parţial de transfer termic $\alpha$ se determină din criteriul Nusselt (Nu), considerând conductivitatea termică $\lambda$ pentru aer la temperatura medie:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_{ech}} = \frac{52.8 \cdot 0.027}{0.033} = 43.2 \ \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

**A4.** Într-un schimbător de căldură multitubular, se încălzesc 22$m^3/h$ acetat de etil de la 17ºC la 77ºC cu abur saturant având presiunea 1ata ($t_{ab}$=99.1ºC). Calculaţi suprafaţa de schimb termic a schimbătorului de căldură cunoscând coeficientul total de transfer termic $830 W/m^2 \cdot K$. Se neglijează pierderile de căldură. La temperatura medie, densitatea acetatului de etil este $900 kg/m^3$ , iar căldura specifică $2050 \, J/kg \cdot K$ .

**Răspuns:** Ecuaţia bilanţului termic:

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

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

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

$$Q_{primit} = 900 \cdot \frac{22}{3600} \cdot 2050 \cdot (77 - 17) = 676500 \ \frac{J}{s}$$

Întrucât $Q_{pierdut} = 0$, rezultă $Q_{primit} = Q_{transmis} = K \cdot A \cdot \Delta t_{med} \cdot \tau$

Se calculează diferenţa medie de temperatură între fluidul cald (abur) şi cel rece (acetat de etil): la intrarea în schimbător, între cele două fluide există o diferenţă maximă de temperatură $\Delta t_{\max} = t_{ab} - t_{in.acet.} = 99.1 - 17 = 82.1^{o}C$, iar la ieşire, o diferenţă minimă $\Delta t_{\min} = t_{ab} - t_{fin.acet.} = 99.1 - 77 = 22.1^{o}C$ . Diferenţa medie de temperatură va fi:

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

Suprafața de transfer termic va fi:

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

**A5.** Într-un evaporator ce funcționează la presiune atmosferică, se concentrează 2200 kg/h soluție apoasă diluată cu concentrația 10% masă. Temperatura de fierbere a soluției în aparat este 103ºC ($r^{103^\circ C} = 2253 kJ/kg$), iar valoarea căldurii necesare evaporării soluției este 750 kW. Calculați bilanțul de materiale al evaporatorului (debitul vaporilor secundari, debitul și concentrația soluției finale).

**Răspuns:** Din valoarea căldurii necesare evaporării soluției se calculează debitul de vapori secundari (W) rezultați prin vaporizarea solventului (apă):

$$W = \frac{Q_{evap}}{r^{103^\circ C}} = \frac{750}{2253} = 0.333 \frac{kg}{s} = 1198.8 \frac{kg}{h}$$

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

$$m_f = m_i - W = 2200 - 1198.8 = 1001.2 \frac{kg}{h}$$

Din ecuația bilanțului parțial, se determină concentrația finală a soluției:

$$x_f = x_i \cdot \frac{m_i}{m_f} = 10 \cdot \frac{2200}{1001.2} = 21.97\ \%$$

## TRANSFER DE MASĂ

### *Subiecte teoretice*

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

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

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

**T4.** Scrieţi expresia liniilor de operare ale coloanei de rectificare, precizaţi rolul lor şi definiţi mărimile din aceste relaţii.
**Răspuns:** Pentru partea superioară a coloanei (de concentrare): $y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

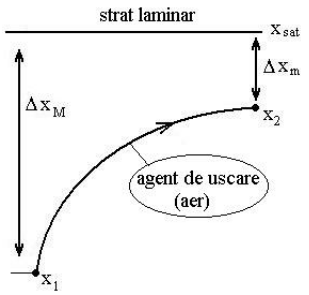
Umiditatea relativă este o mărime adimensională, având valoarea maximă $\varphi = 1$ $(100\%)$ când amestecul este saturat cu vapori. Gazele perfect uscate au umiditatea relativă $\varphi = 0$.

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

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

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

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




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

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

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

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

***Aplicaţii***

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

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

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

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

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

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

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.536$$

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

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

**Răspuns:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- cantitatea de alcool etilic:

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

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

- cantitatea de aer:

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

unde $V_{aer}$ - volumul de aer (m$^3$), $V_M$ – volumul molar (m$^3$/kmol), considerat la t=15˚C şi P= 650 mmHg.

Se face corecţia volumului molar pentru condiţiile precizate, ținând cont de valoarea volumului molar în condiții normale:

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

- fracţia molară relativă a alcoolului etilic:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- concentraţia molară a lichidului de stropire, $X_v = 0$ **;**
- concentraţia molară relativă a lichidului de la vârful coloanei, în condiții de echilibru:

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

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

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

- debitul de acetonă absorbită, calculat din ecuaţia bilanţului de materiale:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**c)** Căldura necesară încălzirii aerului în calorifer:

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

## AUTOMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE + OPTIMIZĂRI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

R.:

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

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

R. In cazul dependentei liniare (intrare *u*, ieşire *y*) $y=a_0+a_1 \cdot u$ *(8.1)*,

pentru setul de date: $(u_1, y_1),.....,(u_n y_n)$,

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

$$F(a_o, a_1) = [y_1 - (a_o + a_1 u_1)]^2 + ..... + [y_n - (a_o + a_1 u_n)]^2 = \sum_{i=1}^{n} [y_i - (a_o + a_1 u_i)]^2 \overset{!}{=} \min .$$

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

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

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

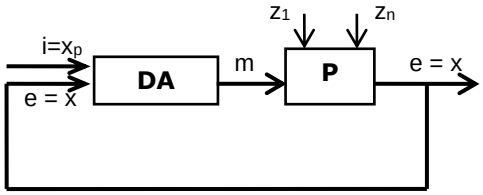
10. Definiti etapele care se parcurg in cazul cautarii optimului pentru o functie scop multivariabila (in cazul metodelor numerice de cautare):

R. Etape:

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

**Aplicaţii:**

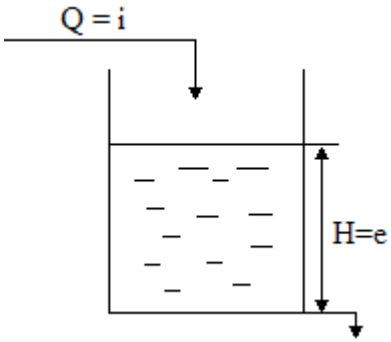
1. Construiţi schema bloc a unui sistem de reglare automată (sistem în circuit închis). Specificaţi semnificaţia notaţiilor folosite.




R:

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

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




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

- vasul cu scurgere liberă are comportarea unui element proporţional de ordinul I, iar caracteristica sa statică este liniară;
- în regim staţionar, unui debit de alimentare de 9 l/h îi corespunde un nivel în vas de 9,4 cm, iar unui debit de 27 l/h îi corespunde un nivel în vas de 32 cm;
- pentru un semnal treaptă de 20 l/h, nivelul H creşte de la 5 cm la 27 cm, iar constanta de timp T este de 120 sec.

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

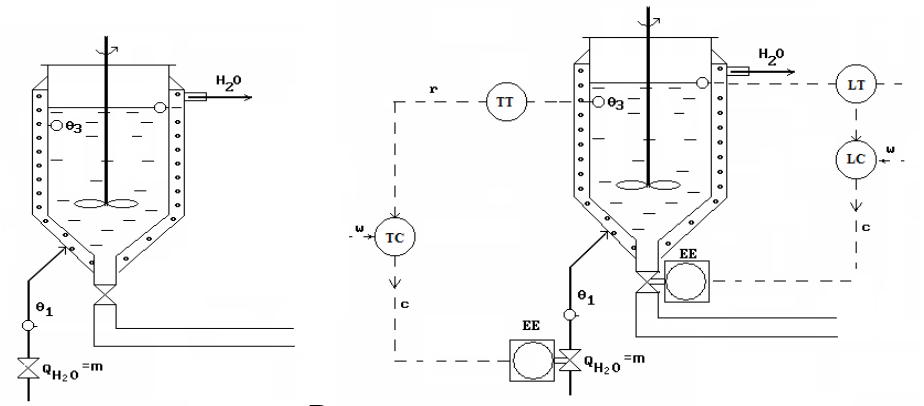
Coeficientul de transfer K se calculează cu relaţia: $K = \frac{\Delta e}{\Delta i} = \frac{32-9{,}4}{27-9} = 1.25\frac{cm}{l/h}$

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

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

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

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




R:

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

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

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

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

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

**REACTOARE**

1. Precizati factorii care determina functionarea si caracteristicile unui reactor.
   R:
   a) caracteristicile termodinamice si cinetice ale transformarii chimice;
   b) hidrodinamica mediului de reactie (circulatia fluidelor in reactor si modul de punere in contact al fazelor);
   c) caracteristicile proceselor de transfer de masa si caldura;

1. Clasificarea reactoarelor pe baza fazelor prezente in reactor.

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

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

   R:

Fie $r_A$ productia/consumul din A în unitatea de volum si pe unitatea de timp [kmol/m$^3$*s]. Cum $v_R = k \cdot C_A$, si deci, pentru o singura reactie in care A este implicat rezulta $r_A = -v_R$. Alte notatii V – volumul masei de reactie, $F_0$ – debitul de intrare, F – debitul de iesire (ambele in [m3/s]), $C_{A0}$, CA – concentratiile lui A la intrarea/iesirea din reactor, [kmol/m$^3$]:

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

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

   R.:

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

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

   R.: Desfasurarea unei sarje intr-un reactor discontinuu poate fi divizata in cinci etape:
   a. Incarcarea reactivilor
   b. Aducerea la conditiile cerute de presiuune si temperatura a amestecului de reactie
   c. Desfasurarea reactiei
   d. Reintoarcerea la conditii normale de temperatura si presiune
   e. Golirea si curatirea reactorului

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

   R.: Regimuri termice de operare a reactoarelor:

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

6. Prezentati principalele categorii de modele dezvoltate pentru descrierea desfasurarii proceselor catalitice in strat fix.

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

7. Prezentati modul de calcul al coeficientului de difuziune efectiva in cazul catalizatorilor porosi:

R: Coeficientul de difuziune efectiva descrie procesul de difuziune al reactantilor si al produsilor de reactie prin porii particulei de catalizator.

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

In relatia de mai sus:
- $D_A$ este coeficientul de difuziune moleculara;
- $\varepsilon_p$ este porozitatea particulei - raportul dintre volumul spatiului gol si volumul total al particulei de catalizator;
- $\bar{\tau}$ este tortuozitatea, raportul dintre distanta pe care o molecula trebuie sa o parcurga intre doua puncte si distanta cea mai scurta dintre cele doua puncte;

8. Prezentati expresia generala a vitezei etapelor de suprafata (adsorbtie, reactie, desorbtie) in cazul catalizatorilor porosi.

R:
Forma generala:

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

9. Absorbtie insotita de reactie chimica: precizati efectele reactiei chimice in faza lichida asupra vitezei globale de desfasurare a procesului.

R:

În cazul unei reacţii chimice în fază lichidă se disting două efecte: consumarea unui component printr-o reacţie chimică duce la scăderea concentraţiei sale din miezul lichidului. În cazul desorbţiei, reacţia chimică produce continuu componentul ce va fi desorbit mărindu-i concentraţia în lichid. În ambele cazuri, desfăşurarea reacţiei chimice duce la mărirea forţei motrice de desfăşurare a procesului. Un al doilea efect se refera la mărirea coeficientului de transfer de masă raportat la faza lichidă, amplificarea putand fi atât de mare încât controlul transferului de masă să fie trecut asupra fazei gazoase.

## APLICATII

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

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

b) Pentru o transformare A—> produsi se cunosc: $N_{A0}$ (nr. moli A initial)=6, $N_{Af}$ (nr. moli A final)=1, $N_P$ (nr. mol produs P formati)=4.
Sa se calculeze valorile celor trei parametri si relatia dintre ei.

R:

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

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

**A2.** Circulatia unui fluid intr-un reactor continuu a fost studiata cu ajutorul unei experiente pe baza semnalului treapta. Pentru o anumita valoare a debitului de alimentare au fost obtinute urmatoarele concentratii ale trasorului la iesirea din reactor:

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

Sa se determine valorile functiei de repartitie integrala a distributiei F(t) pentru valorile timpului la care se detin date experimentale.

R:

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

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

**A3.** Reacţia în fază gazoasă A <=> P + R are loc in prezenta unui inert în condiţii izoterme la 790 ºC şi 3 bari. Sa se calculeze conversia la echilibru pentru cazul in care in amestecul initial sunt prezenti doar reactantul A si inertul (fractiile molare egale). Se cunoaste $K_p$ = 1,006 bar.

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

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

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

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

Bilantare pentru echilibru ($x_e$ – conversia la echilibru):

| | A | P | R | inert | Total |
|---|---|---|---|---|---|
| Iniţial | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| Echilibru | 1 - $x_e$ | $x_e$ | $x_e$ | 1 | 2 + $x_e$ |

In consecinta, la echilibru:

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

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

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

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

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

Considerand ca o solutie apoasa de uree cu concentratia de 20 kmol/$m^3$ este depozitata intr-un rezervor cu amestecare asimilabil cu un reactor discontinuu, sa se calculeze durata limita de depozitare astfel incat procentul de uree descompusa sa fie sub 1%.

R :
Expresia vitezei de reactie ($c_A$ – concentratia molara a ureei):

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

Expresia timpului de reactie in functie de conversie :

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

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

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

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

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

Reactiile sunt reactii ireversibile de ordinul I, vitezele de reactie avand expresiile: $v_{R1}= k_1 \cdot c_A$ $v_{R2}= k_2 \cdot c_B$, entalpiile de reactie fiind $\Delta H_{R1}$ şi $\Delta H_{R2}$.

Nota: $k_1 = k_{10} \cdot e^{-\frac{E_1}{R \cdot T}}$ $\quad k_2 = k_{20} \cdot e^{-\frac{E_2}{R \cdot T}}$

In relaţiile de mai sus:

$k_1$, $k_2$ = constantele de viteză de reacţie;

$E_1$, $E_2$ = energii de activare;

Sa se prezinte ecuatiile diferentiale care descriu modificarea compozitiei si a temperaturii in lungul axei in regim stationar.

R :

Consumul/productia din fiecare component:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

unde $\Delta H_{R1}$ şi $\Delta H_{R2}$ sunt entalpiile de reacţie (kJ/kmol).

Avand in vedere cinetica se obtine:

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

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

## ANALIZĂ ȘI CONTROL

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 [*kg*], este: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$.

**7.** Ce este un spectru RMN al unui compus?

**Răspuns**: Spectrul RMN 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.

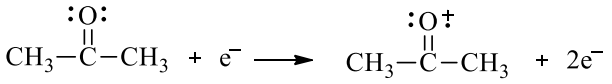
**Răspuns**: Multiplicitatea unui semnal într-un spectru $^1$H-RMN reprezintă scindarea fiecărui semnal în picuri de diferite intensități. Multiplicitatea ne indică câți protoni vecini, echivalenți sau neechivalenți magnetic între ei, prezintă protonul sau protonii care dau acel semnal.

**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?

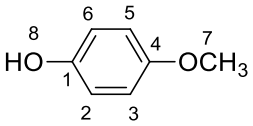
**Răspuns**: Cromatografia este o metodă de separare și analiză a substanțelor chimice din amestecuri, care se bazează pe interacțiunea diferențiată a doi sau mai mulți compuși de separat (numiți soluți) cu două faze cromatografice: faza mobilă și faza staționară.

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.

## REACŢIILE COMPUŞILOR ORGANICI

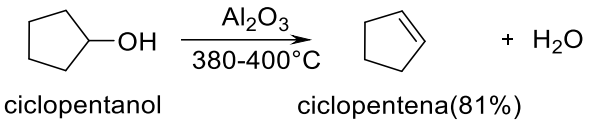
1) Scrieți reacțiile care au loc între 1-bromopropan și magneziu metalic în eter etilic anhidru, urmată de tratarea intermediarului format cu bromoetan; denumiți intermediarul și produsul final al reacțiilor.

*Răspuns:*

$$\underset{\text{1-bromopropan}}{CH_3CH_2CH_2Br} \xrightarrow[Et_2O\ anh.]{Mg} \underset{\text{bromura de propilmagneziu}}{CH_3CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow[Et_2O\ anh.]{C_2H_5Br} \underset{\text{pentan}}{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3} + MgBr_2$$

2) Scrieți reacția și denumiți compusul care se formează din ciclopentanol în prezență de trioxid de aluminiu la 380-400°C.

*Răspuns:*



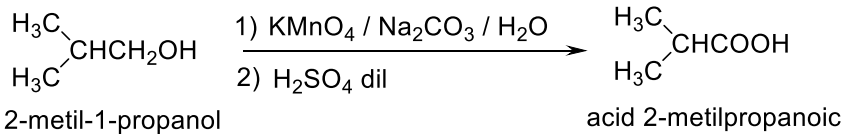

3) Scrieți reacția și denumiți compușii care se formează la tratarea 1-butenei cu brom, urmat de încălzirea intermediarului cu KOH în alcool etilic anhidru.

*Răspuns*:

$$\underset{\text{1-butena}}{CH_3CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1,2-dibromobutan}}{CH_3CH_2CH(Br)CH_2Br} \xrightarrow[\Delta t]{KOH\ /\ C_2H_5OH} \underset{\text{1-butina}}{CH_3CH_2C{\equiv}CH}$$

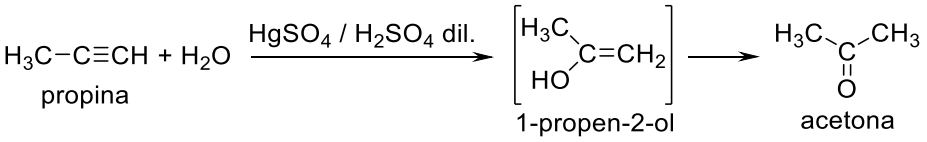
4) Scrieți reacția și denumiți compusul care se formează la tratarea 2-metil-1-propanolului cu permanganat de potasiu în mediu apos alcalin, urmată de acidulare cu acid sulfuric diluat.

*Răspuns*:



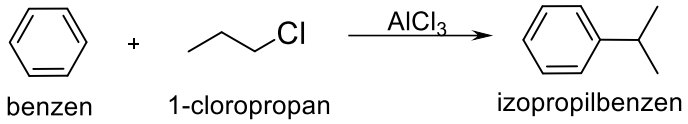

5) Scrieți reacția și denumiți compusul format prin adiția apei la propină în prezența sulfatului de mercur și a acidului sulfuric diluat, urmată de izomerizare.

*Răspuns:*



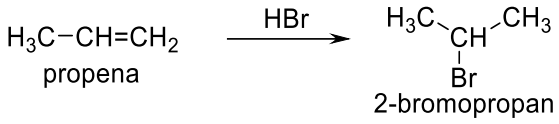

6) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzenului cu 1-cloropropan în prezența clorurii de aluminiu anhidre.

*Răspuns*:



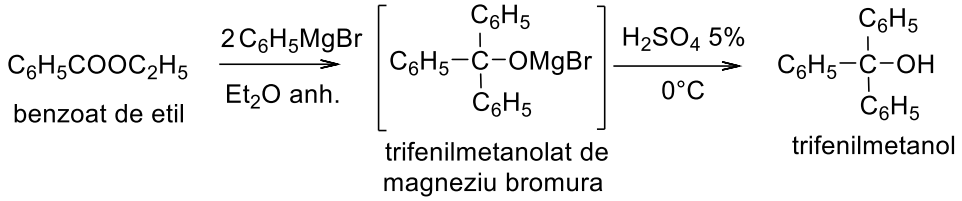

7) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea propenei cu acid bromhidric.

*Răspuns*:



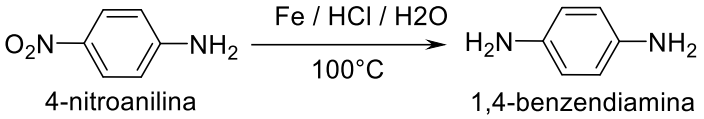

8) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzoatului de etil cu exces de bromură de fenilmagneziu, în mediu de eter etilic anhidru, apoi cu acid sulfuric diluat la rece.

*Răspuns*:

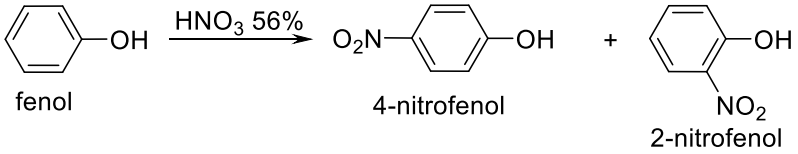



9) Scrieți reacția și denumiți compusul format la încălzirea 4-nitroanilinei cu fier și apă în prezența acidului clorhidric la 100°C.

*Răspuns:*

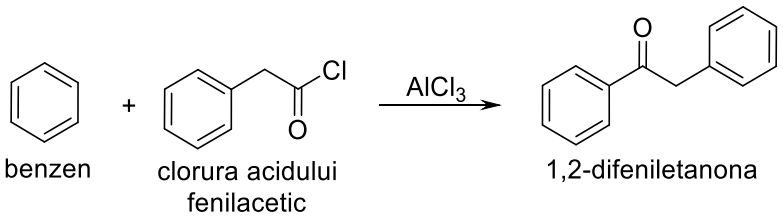



10) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la tratare fenolului cu acid azotic 50% la rece (~10°C).



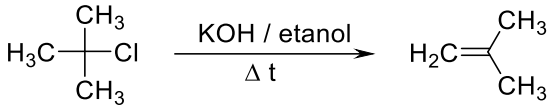

11) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea benzenului cu clorura acidului fenilacetic în prezența clorurii de aluminiu anhidre.

*Răspuns:*




12) Scrieți reacția și denumiți compusul format la încălzirea 2-cloro-2metilpropan cu hidroxid de potasiu în alcool etilic.

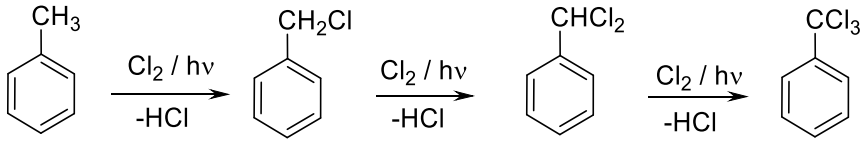
*Răspuns:*




2-cloro-2-metilpropan 2-metil-1-propena

13) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la tratarea toluenului cu clor în prezența luminii.

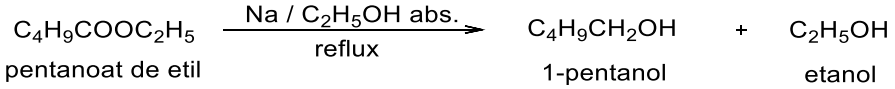
*Răspuns:*




toluen (clorometil)benzen (diclorometil)benzen (triclorometil)benzen

14) Scrieți reacția și denumiți compușii formați la refluxarea pentanoatului de etil cu exces de sodiu metalic în alcool etilic absolut.

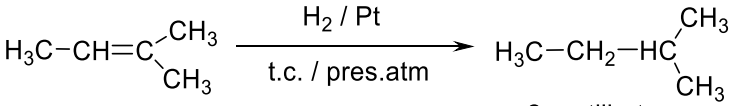
*Răspuns:*




pentanoat de etil 1-pentanol etanol

15) Scrieți reacția și denumiți compusul format la tratarea 2-metil-2-butenei cu hidrogen gazos în prezența platinei, la temperatura camerei și presiune atmosferică.

*Răspuns:*




2-metil-2-butena 2-metilbutan

## TEHNOLOGIE CHIMICĂ ORGANICĂ

1. *Ce este conversia şi cum se calculează ?*

Conversia este gradul de transformare, pe toate căile posibile, a unui reactant. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformată şi cantitatea de reactant alimentat şi se exprimă în % molare, indicându-se reactantul pentru care a fost calculată.

2. *Ce indică selectivitatea şi cum se calculează ?*

Selectivitatea indică proporţia în care reactantul consumat, se transformă în produsul specificat. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformat în produs specificat şi cantitatea de reactant transformat (pe toate căile posibile în sistem).

3. *Ce este randamentul şi cum se calculează ?*

Randamentul este gradul de transformare a unui reactant în produsul specificat. Se calculează ca raport între cantitatea de reactant transformat în produs specificat şi cantitatea de reactant alimentat .

4. *Cum se poate opera un reactor chimic ?*

Pentru un reactor chimic necatalitic se cunosc următoarele în următoarele moduri de operare:
Operare în fază gazoasă - reacţia are loc între compuşi în stare de gaz; dacă reactanţii sunt lichide acestea se vaporizează a priori reacţiei
Operare în fază lichidă – reacţia are loc între compuşi în stare de lichid; reactanţii gazoşi se dizolvă într-un lichid (alt reactant sau solvent).
Operarea în sistem multifazic – reactanţii se găzesc în faze diferite; se cunosc următoarele tipuri :

- Gaz – lichid;
- Gaz – solid
- Lichid –solid
- Gaz – lichid - solid
-

5. *In ce condiţii se recirculă un reactant ?*

Un reactant reacţionat parţial se recirculă dacă cheltuielile de recirculare sunt mai mici decât costul acestuia.

6. *Definiţi limitele de explozie.*

Limita inferioara de explozie este concentraţia minimă a unui substrat organic în aer la care amestecul devine exploziv.
Limita superioară de explozie este concentraţia maximă a unui substrat organic în aer până la care amestecul este exploziv.

7. *Prezentaţi principalele avantaje şi dezavantaje ale operării reacţiilor de oxidare sub limita inferioară de explozie.*

Operarea sub limita inferioară de explozie face ca în amestecul substrat-aer să existe un exces de oxigen, fată de cantitatea stoichiometric necesară.. Ca urmare substratul se consumă integral, însă selectivitatea este redusă. Produşii de reacţie sunt mai numeroşi şi prezenţi în concentraţii mici ceea ce coplică separarea lor.

8. *Prezentaţi principalele avantaje şi dezavantaje ale operării reacţiilor de oxidare peste limita superioară de explozie.*

Operarea sub limita inferioară de explozie face ca în amestecul substrat-aer să existe un exces de substrat fată de cantitatea stoichiometric necesară.. Ca urmare, substratul nu se consumă decât parţial ceea ce impune separarea şi recircularea acestuia. Procesul decurge cu selectivitate ridicată şi ca urmare separarea produşilor este mai simplă.

9. *Care este rolul aburului în procesele catalitice de dehidrogenare ?*

Procesele de dehidrogenare catalitică sunt procese endoterme care decurg cu creştere de volum. Aburul are următoarele roluri :

- furnizează energie termică, limitând scăderea temperaturii;
- diminuează concentraţia hidrogenului, favorizrnd creşterea conversiei;
- reduce cocsarea catalizatorului.
-

10. *Ce sunt variabilele de proces ? Daţi exemple.*

Variabilele de proces sunt marimile prin care se controlează desfăşurarea unui proces ; individualizat fiecărui proces, unele dintre acestea se fixează la proiectare, iar altele sunt folosite în controlul procesului. Exemple : temperatura, presiunea, raportul reactanţilor, debitul de reactanţi.

**Aplicaţii**

**P1**

Efluentul gazos al reactorului de cracare a gazului metan natural, cu un conţinut de 98% $CH_4$ şi 2% $N_2$ conţine 15% acetilenă. Calculaţi cantitatea de gaze rezultate la procesarea a 1000 $m^3$ gaz natural şi compoziţia acestora.

Rezolvare :

Acetilena se obţine din metan, conform reacţiei:

$$2\,CH_4 \longrightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Dacă transformarea ar fi completă, conţinutul în acetilenă al efluentului gazos ar fi de 25%. In condiţiile problemei conversia metanului este incompletă. Se notează cu a volumul de metan transformat şi ţinând cont de stoichiometrie se calculează cantităţile din fiecare component al sistemului:

$CH_4$ : 980-a
$C_2H_2$ :a/2
$H_2$ : 3a/2
$N_2$ : 20
_____
Total : (1000 + a) $m^3$

Exprimând procentul de acetilenă şi egalându-l cu valoarea indicată, se obţine a = 430$m^3$ $CH_4$ transformat pentru 1000$m^3$ gaz natural alimentat. Cu această valoare a lui a, se obţin cantităţile : $C_2H_2$ 215$m^3$ ; $H_2$ 645 $m^3$ ; $CH_4$ 550 $m^3$ şi $N_2$ 20 $m^3$.

**P2**

Un reactor de obţinere al formaldehidei din methanol produce 10000t formaldehidă pe an, cu randament de 70% şi conversie de 80%. Amestecul aer-metanol alimentat conţine 40% $CH_3OH$. Instalaţia funcţionează 341 zile pe an, restul timpului fiind rezervat lucrărilor de reparaţie şi întreţinere.

d) Să se calculeze necesarul de $CH_3OH$ necesar instalaţiei pentru o oră de funcţionare.

e) Care este cantitatea de gaz metan natural cu un conţinut de 98% $CH_4$, necesară obţinerii gazului de sinteză din care se produce metanolul necesar instalaţiei pentru 10 zile de funcţionare considerând că atât gazul de sinteză cât şi metanolul se obţin cu un randament de 90%.

Rezolvare

a) Ecuaţiile reacţiilor de obţinere a formaldehidei sunt :

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$$

$$CH_3OH + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Cantitatea de formaldehidă produsă într-o oră este:
10000t/an · 1000/(341 zile/an · 24h/zi) = 1221 kg/h $CH_2O$ sau 40,7 kmol/h.
Tinând cont de stoichiometria reacţiilor, cantitatea de metanol necesară este :
40,7kmol/h · 32kg/kmol/0,7=1860,6 kg/h sau 58,14kmol/h.

b) Ecuaţiile celor două reacţii sunt:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Conform acestora şi ţinând cont de valorile randamentelor, necesarul de $CH_4$ este:
58,14kmol/h · 24h/zi · 10zile · 100/95 · 100/95 = 15455,73kmoli $CH_4$
Volumul de gaz metan natural este: 15455,73kmoli · 22,4m$^3$/kmol · 100/98= 353273,9Nm$^3$ .

**P3**

In procesul de obţinere al anhidridei acetice din acetonă au loc următoarele reacţii:

$$(CH_3)_2C{=}O \xrightarrow{\text{piroliza}} CH_2{:}C{=}O + CH_4 \qquad \Delta Hr_1 = 83,7 \text{ KJ/mol}$$

$$CH_2{:}C{=}O + CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

Capacitatea instalatiei este de 24t/zi anhidridă acetică. Acetona este alimentată la 20˚C iar temperatura de piroliză este de 800˚C. Randamentul în cetenă este de 25%. Căldura latentă de vaporizare a acetonei este de 553,5 kJ/kg. Căldura specifică a acetonei la 20˚C este 2,09kJ/kgK iar căldura specifică medie a amestecului de reacţie, la 800˚C este 2,26kJ/kg K.

Să se calculeze cantitatea de gaz metan natural cu un conţinut de 98% $CH_4$ necesară pentru a asigura căldura necesară reactorului de piroliză. Valoarea calorică a metanului este de 890310 kJ/kmol.

Rezolvare

Capacitatea instalaţiei este de: 24 · 1000 kg/zi /24h/zi = 1000kg/h.
Având în vedere raportul mol la mol al transformărilor, consumul teoretic de acetonă este:
58kg/kmol · 1000kg/h /102kg/kmol = 568,6 kg/h acetonă
Aplicând randamentul de 25%, obţinem cantitatea de acetonă practic necesară:
568,6 kg/h · 100/25 = 2274,4kg/h
Căldura înmagazinată de acetona alimentată este :
$Q_1$= 2,09 kJ/kg K · 2274,4 kg/h · 298K= 1416541,8 kJ/h
Căldura absorbită la vaporizarea acetonei este:
$Q_v$= 2274,4 kg/h · 553,5kJ/kg = 1 258 880,4 kJ/h.
Căldura absorbită în reacţia de piroliză este:
$Q_r$=568,6 kg/h · 83,7 · 1000 kJ / kmol / 58kg/kmol=820548,6kJ/h.
Căldura absorbită în procesele endoterme: $Q_5 = Q_r + Q_v$ = 820548,6+1258 880,4 = 2079429 kJ/h
Căldura evacuată cu efluentul gazos eate:
$Q_4$= 2274,4kg/h · 2,26kJ/kg K· 1073K= 5514404,5,6 kJ/h
Căldura necesară reactorului este:
$Q = Q_4 + Q_5 – Q_1$ = 6177291,7 kJ/h
Cantitatea de metan necesară este: 6177291,7 kJ/h/890310kJ/kmol = 6,93kmol $CH_4$.

**P4**

In procesul de obţinere al gazului de sinteză prin reformarea metanului cu vapori de apă raportul de alimentare $CH_4 : H_2O = 1:2$. Ecuaţiile reacţiilor care au loc sunt :

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298}, r_1 = 206150,6 \text{ J/mol}$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298}, r_2 = -41171,5 \text{ J/mol}$$

Reactanţii se alimentează la 600K, temperatura în zona de reacţie, aceeaşi cu a efluentului gazos al reactorului este de 1300K, metanul este complet transformat, iar conţinutul de CO al gazelor rezultate este de 17,4%, procente molare.
Să se calculeze aportul termic necesar reactorului, cunoscând valorile căldurilor specifice, conform tabelului de mai jos.

| c(J/molK) | $CH_4$ | $H_2O$ | CO | $H_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 600K | 43,76 | 34,81 | - | - | - |
| 1300K | - | 38,82 | 31,80 | 29,79 | 50,08 |

Rezolvare

Însumând reacţiile date se obţine reacţia (3) :

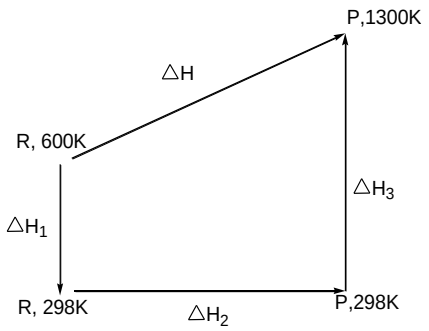
$$CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298}, r_3 = 164979,07 \text{ J/mol}$$

Considerând ca bază de calcul 1mol $CH_4$ şi notând cu x = cantitatea de $CH_4$ transformată după reacţia 1 şî ţinând cont de faptul că metanul se transformă total, (1-x) moli $CH_4$ se vor transforma după reacţia (3).Compoziţia efluentului gazos va fi :

$CO = x$
$H_2 = 3x + 4(1-x) = 4-x$
$CO_2 = 1-x$
$H_2O = 2-x-2(1-x) = x$
_____
Total : 5 moli amestec

CO reprezintă 17,4%, din amestec, de unde x/5 = 0,174, iar valoarea lui x este 0,87 moli $CH_4$. Înlocuind mai sus, se obţin valorile pemtru ceilalţi compuşi: $H_2$ = 3,13moli, $CO_2$ = 0,13, $H_2O$ = 0,87moli.

Având disponibile efectele termice ale reacţiilor în condiţii standard, vom folosi schema :




Conform schemei $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$\Delta H_1 = \Sigma(nC_p)(298-600) = (1 \cdot 43,76 + 2 \cdot 34,81)(-302) = -34016,73$ J

$\Delta H_3 = \Sigma(nC_p)(1300-298) = (0,87 \cdot 31,80 + 3,13 \cdot 29,79 + 0,13 \cdot 50,08 + 0,87 \cdot 9,28)(1002) = 161589,95$ J

$\Delta H_2 = \Sigma n_i \Delta H^\circ r_i = 0,87 \cdot 206150,6 + 0,13 \cdot 164979,07 = 200794,98$ J

$\Delta H$ = -34016,73 + 161589,95 + 200794,98 = 328158,99 J.

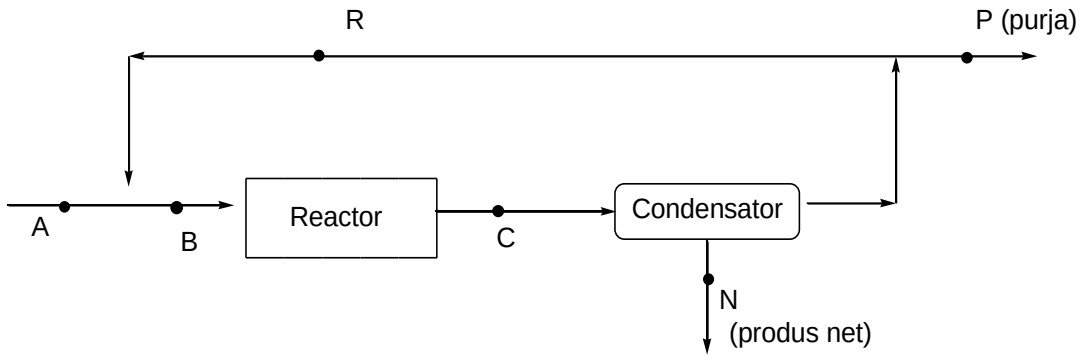
**P5**

In procesul de obţinere a etanolului prin hidratarea etenei amestecul alimentat conţine etenă 97moli/h, apă 1130moli/h şi un compus inert, etanul, 3moli/h. Etanolul produs în reactor şi apa netransformată sunt condensate şi îndepărtate din sistem. In scopul evitării acumulării etanului în sistem, o parte din amestecul rămas după separarea etanolului se purjează . Recirculatul şi purja conţin două treimi(molar) etenă şi restul etan.Raportul molar la intrarea în reactor este $H_2O/C_2H_4$ = 0,6004.

Calculaţi debitele orare pentru produsul lichid, recirculat, purjă şi debitul alimentat în reactor.

Rezolvare

Procesul se reprezintă schematic pentru o ilustrare a fluxurilor implicate.




Etanul care intră în sistem se regăseşte integral în purjă: $C_2H_{6\,(A)} = C_2H_{6\,(P)}$ = 3 mol/h.

Conform datelor, etanul reprezintă 1/3 din purjă, deci $C_2H_{4\,(P)}$ = 6 mol/h. Debitul total al purjei va fi P = 6 + 3 = 9 moli/h.

Debitul de etenă care se transforma în etanol este:

$C_2H_{4transf.} = C_2H_{4\,(A)} - C_2H_{4\,(P)}$ = 97-6 = 91kmol/h, egal cu cantitatea de apă care se transformă în etanol.Cantitatea de etanol produsă este : $C_2H_5OH_{(N)}$ = 91 mol/h.

Cantitatea de apă netransformată care se evacuează după condensare se determină prin diferenţă :

$H_2O_{(N)} = H_2O_{(A)} - H_2O_{transf.}$ = 1130-91 = 1039 mol/h.

Debitul de produs al instalaţiei: N = $C_2H_5OH_{(N)} + H_2O_{(N)}$ = 91 + 1039 = 1130mol/h.

$\%C_2H_5OH_{(N)}$ = 8,05% ; $\%H_2O_{(N)}$ = 91,95%.

Cantitatea de apă la intrarea în reactor : $H_2O_{(B)} = H_2O_{(A)}$ = 1130mol/h. Raportul molar la intrarea în reactor este $H_2O/C_2H_4$ = 0,6004. De aici se obţine $C_2H_{4(B)}$ = 1882,08mol/h, din care scăzând debitul de etenă transformată se obţine: $C_2H_{4(C)}$ = 1882,08 – 91 = 1791,08moli/h. Din etena netransformată scădem etena purjată şi se obţine etena din recirculat: $C_2H_{4(R)}$ = 1791,08 – 6 = 1785,08mol/h. Cum etena reprezintă 2/3 din recirculat, se obţine R = 1785,08 · 3/2 = 2677,62mol/h, din care, etanul reprezintă: $C_2H_{6(R)}$ = 1/3 · 2677,62 = 892,54mol/h.

$C_2H_{6\,(B)} = C_2H_{6\,(A)} + C_2H_{6\,(R)}$ = 892,54 + 3 = 895,54mol/h.

$H_2O_{(B)} = H_2O_{(A)}$ = 1130mol/h, iar $C_2H_{4(B)}$ = 1882,08mol/h. Debitul total la intrarea în reactor este B = 3907,62mol/h, din care $C_2H_4$ = 48,16%, $C_2H_6$ = 22,92% şi $H_2O$ = 28,92%

## MEDICAMENTE, COLORANŢI, ANTIDĂUNĂTORI

### Medicamente

1. Definiţia medicamentului.

*Răspuns:*
*Medicamentul* este o substanţă (sau un amestec de substanţe) care se întrebuinţează în diagnosticul, tratamentul, atenuarea sau prevenirea unei boli, a unei stări fizice anormale sau a unor simptome la om sau animale.

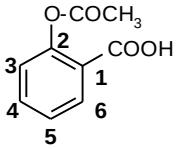
2. Principiile moderne ale proiectării moleculare *directe* a medicamentului.

*Răspuns:*

Principiul proiectării *directe*:
- Proiectarea moleculară a medicamentului asistată de computer (CADD)
- Evaluarea structurilor 3D pentru macromolecule (RECEPTORI)
- Analiza situsului receptorial de legare al liganzilor (RECEPTOFOR)
- Docarea liganzilor
- Proiectarea *DE NOVO*
- Modelarea moleculară a noilor structuri propuse - > *Medicamente noi*

3. Aspirina: structură, denumire IUPAC, sinteză industrială, acţiune biologică.

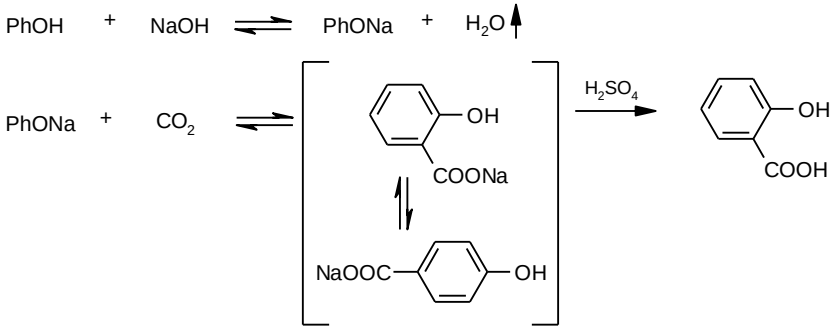
*Răspuns:*
- Structură:

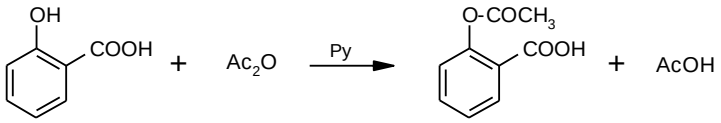



- Denumire IUPAC: acid 2-acetoxibenzoic
- Sinteză:

Sinteza industrială a acidului salicilic se face prin reacţie Kolbe-Schmidt, de carboxilare a fenolatului de sodiu anhidru cu dioxid de carbon sub presiune. Obţinerea salicilatului este condiţionată cinetic (120 °C).

Aspirina (acidul acetilsalicilic) se prepară din acidul salicilic farmaceutic şi anhidridă acetică în soluţie de acid acetic (catalizator piridină, 90ºC, 1 oră). Prin cristalizare lentă, apoi recristalizare din acid acetic glacial rezultă un produs de concentraţie peste 99% cu randamente de circa 95%.





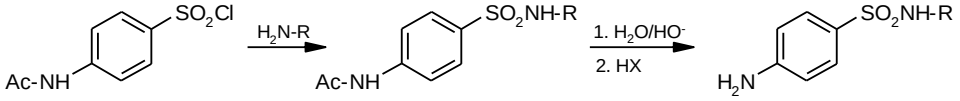

- Acţiune biologică: activitate antiinflamatorie (antireumatică), antitermică.

4. Sulfamide: acţiune biologică şi două metode generale de sinteză.

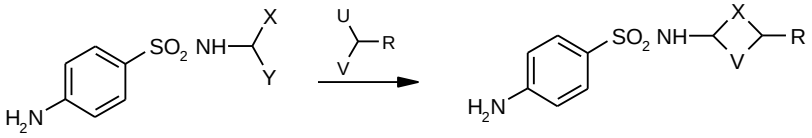
*Răspuns:*

- Acţiune biologică: în principal antiinfecţioase (bacteriostatice).
- Două dintre metodele generale de sinteză a sulfamidelor (uzuale industrial) sunt:

a) Condensarea clorurii acidului acetilsalicilic cu o componentă aminică, apoi hidroliza grupei acetil cu soluţie diluată de acizi sau de alcalii (calea de sinteza cea mai des folosită):




b) În fabricarea unor sulfonamide heterociclice se aplica adesea o metoda de sinteza a heterociclului utilizând doua componente potrivite, dintre care una sa fie purtătoarea structurii sulfanilice:




**Coloranţi**

5. **Care sunt conditiile pentru ca o substanţă sa fie colorant? Dati exemple de grupari cromofore şi auxocrome.**

*Răspuns:*

Existenţa unor grupări nesaturate numite grupări cromofore generează culoare, iar grefarea pe sistemul cromogen a unor grupări specifice numite grupări auxocrome determină închiderea culorii, intensificarea ei, iar compusul devine colorant.

Grupări cromofore: etilenică C=C; carbonilică C=O; azoică N=N; nitrozo N=O.

Grupări auxocrome: $NH_2$, OH, $OCH_3$, NHR, $NR_2$, etc.

6. **Ce reprezintă reacţia de azo-cuplare şi care sunt principalii factori care influenţează cuplarea?**

*Răspuns:*

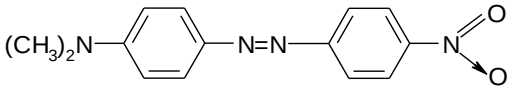
Este reacţia dintre o componentă diazotată –D- (sărurile de diazoniu ale aminelor primare aromatice) şi o componentă de cuplare –C- adecvată (fenoli, naftoli, amine aromatice, combinaţii cetonice alifatice cu metilen activ, compuşi heterociclici, etc.), cu formare de coloranţi azoici.

Principalii factori care influenţează cuplarea sunt: natura componentei de cuplare, temperatura şi pH-ul.

7. **Ce sunt coloranţii azoici? Daţi un exemplu concludent.**

*Răspuns:*

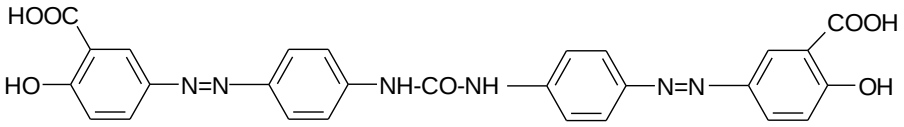
Coloranţii azoici sunt sisteme polienice conjugate, ce conţin în molecula lor una sau mai multe grupări azoice, au număr par de atomi de C, sau în general au număr par de atomi, la marginile cărora se găsesc grupări auxocrome şi antiauxocrome, realizându-se o influenţă reciprocă, care se soldează cu absorbţia luminii în regiunea vizibilă a spectrului. Un exemplu este colorantul (poate sa fie orice alt colorant azoic):



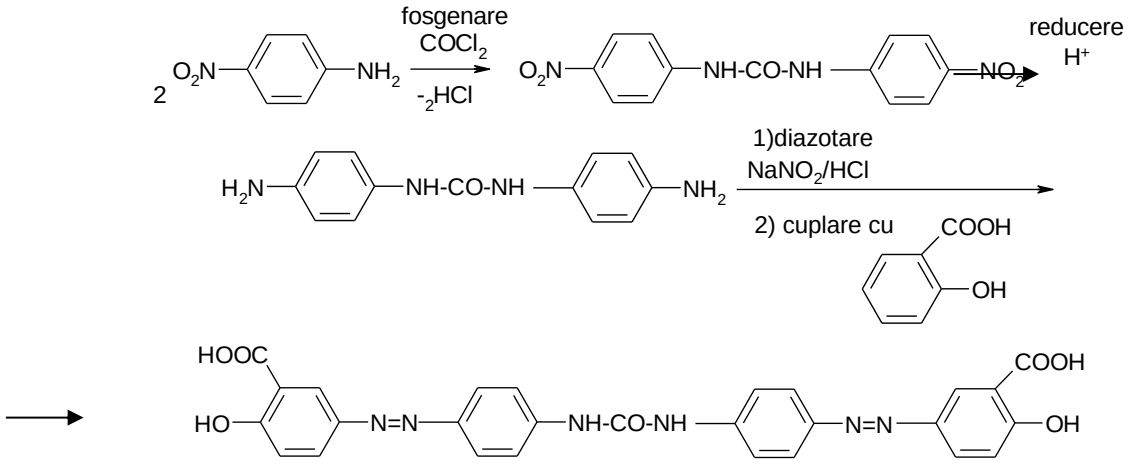

8. **La coloranţii azoici acizi: care sunt grupele care le asigură solubilitatea; care este mecanismul fixării colorantului pe suportul textil şi ce tipuri de fibre colorează ei?**

*Răspuns:*
Grupele COOH si $SO_3H$ ; legaturi electrovalente între colorant şi suport ; fibre proteice (mătase, lână)

9. **Sintetizaţi colorantul de mai jos pornind de la *p*-nitro-anilină; specificati din ce clasă de coloranţi face parte:**




*Răspuns:*
Compusul face parte din clasa coloranţilor azo-ureici simetrici şi reactiile de obţinere sunt:




**Antidăunători**

10. **Ce sunt erbicidele – derivati de sim-triazină, cum acţionează şi ce actiune biologică au?**

*Răspuns:*

- Compusi utilizati pentru combaterea buruienilor in culturile de porumb cu aplicare pe sol, inainte de rasarire. Mecanismul intim de actiune constă în inhibarea fotosintezei.
  Toxicitatea faţă de mamifere este practic nulă.