

Universitatea din București

Varianta 1

Facultatea de Chimie

Secția: Chimie medicală

Examen de licență – sesiunea iunie 2019

Chimie anorganică

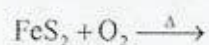
Subiectul 1. (1 p)

Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care justifică următoarele afirmații:

- a) Tiosulfatul de sodiu este utilizat pentru tratarea intoxicației cu cianuri.
- b) Prin încălzirea azotatului de amoniu la 180-250 °C se obține un gaz netoxic, numit "gaz ilariant".

Subiectul 2. (1,5 p)

Completați ecuațiile chimice următoare:



Subiectul 3. (0,5 p)

Precizați rolul biologic al seleniului.

Subiectul 4. (1p) (0,5p/reacție)

Arătați dacă reacțiile de mai jos sunt posibile în soluție apoasă și în ce sens se desfășoară!

Justificați! Utilizați pentru argumentare valorile potențialelor de reducere standard date!



$$\epsilon^0 \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Zn}_\text{s} = -0,764\text{V}$$

$$\epsilon^0 \text{H}^+_{\text{aq}} / \text{H}_2(\text{g}) = 0,000\text{V}$$



$$E^0 \text{Cu}^+_{\text{aq}} / \text{Cu}_s = 0,518\text{V}$$

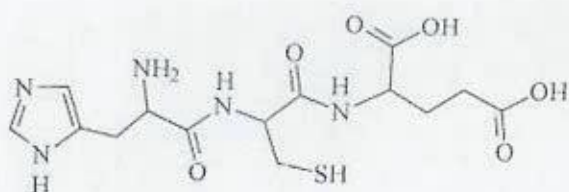
$$E^0 \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Cu}^+_{\text{aq}} = 0,159\text{V}$$

Subiectul 5. (2p) (0,2p/reacție)

Cum se comportă în contact cu apa următoarele săruri: Li_2S , KCN , CH_3COONa , Rb_2CO_3 , Cs_3PO_4 , KClO_4 , Li_2CO_3 , KCl , NaF , CsOH .

Subiectul 6. (3p)

Se dă tripeptida His-Cys-Glu.



Propuneți cinci modalități de coordonare a acesteia la biocationi.

Universitatea din București

Varianta I

Facultatea de Chimie

Secția: Chimie medicală

Examen de licență – sesiunea iunie 2019

Chimie anorganică

Barem de corectare

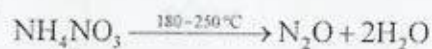
Subiectul 1. (1 p) (0,5p/reacție)

Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care justifică următoarele afirmații:

- a) Tiosulfatul de sodiu este utilizat pentru tratarea intoxicației cu cianuri.
- b) Prin încălzirea azotatului de amoniu la 180-250 °C se obține un gaz netoxic, numit "gaz ilarian".

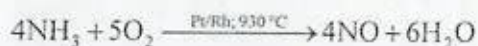
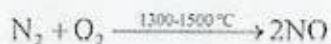
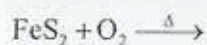


b) "gaz ilarian": monoxid de diazot (protoxid de azot), N_2O



Subiectul 2. (1,5 p) (0,5p/reacție)

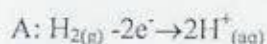
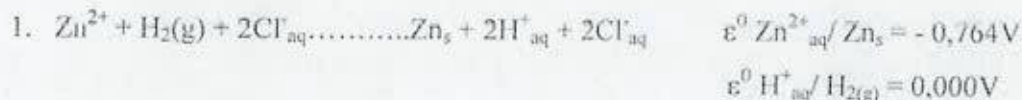
Completați ecuațiile chimice următoare:



Subiectul 3. (0,5 p)

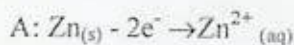
Seleniul este unul din microelementele esențiale, care protejează organismul de stresul oxidativ. Seleniul are capacitatea de a regla funcțiile tiroidei și de a întări sistemul imunitar. De asemenea, un aport suficient de seleniu poate scădea semnificativ riscul de cancer și boli cardiovasculare.

Subiectul 4. 1p (0,5p/reacție)



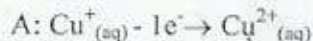
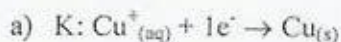
$$E = \varepsilon^0(\text{K}) - \varepsilon^0(\text{A}); E = -0,764 - 0 = -0,764 \text{ V}$$

Concluzie: Reacția nu are loc de la stânga la dreapta



$$E = 0 - (-0,764) = +0,764 \text{ V}$$

Concluzie: reacția are loc de la dreapta la stânga



$$E = \varepsilon^0(\text{K}) - \varepsilon^0(\text{A}) = +0,518 \text{V} - 0,159 \text{V} = 0,359 \text{ V}$$

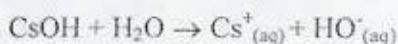
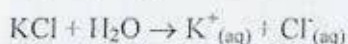
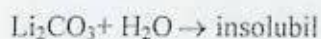
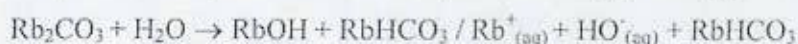
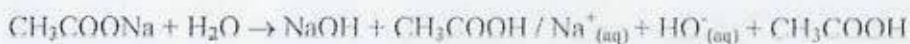
Reacția are loc de la stânga la dreapta



$$E = \epsilon^{\circ}(\text{K}) - \epsilon^{\circ}(\text{A}) = +0,159\text{V} - 0,518\text{V} = -0,359\text{V}$$

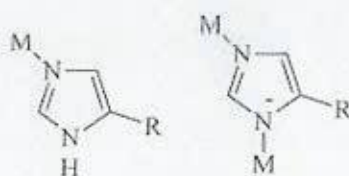
Reacția nu are loc de la dreapta la stânga

Subiectul 5. 2p (0,2p/reacție)

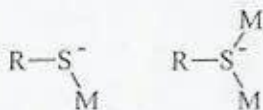


Subiectul 5. 3p (0,6p/mod de coordinare)

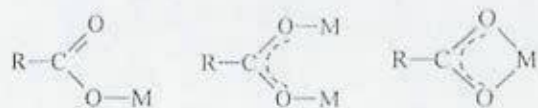
- restul de **histidină** poate funcționa ca ligand monodentat prin atomul de azot iminic sau bidentat în punte după deprotonarea indusă de ionul metalic cu formarea de punți μ -imidazolat între doi ioni metalici;



- restul de **cisteină** posedă, după deprotonare un centru tiolat încărcat negativ și poate coordina unul sau doi ioni metalici;



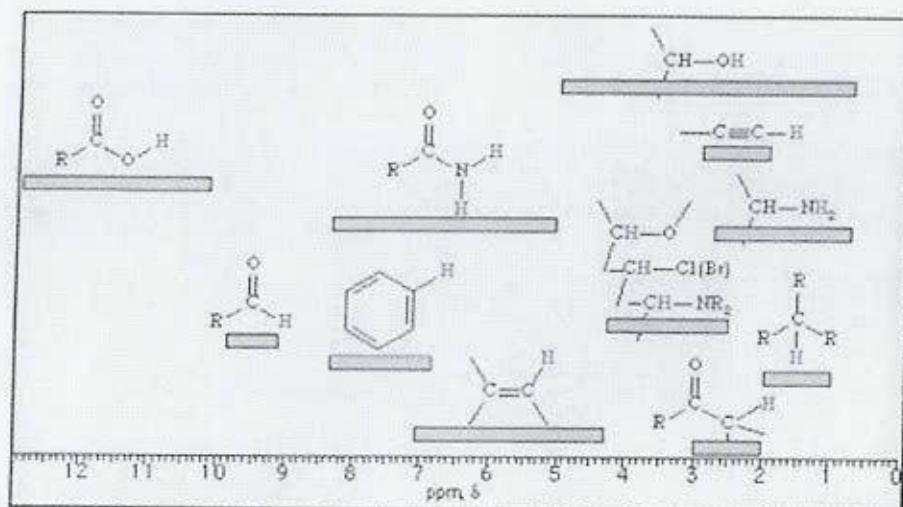
- restul de glutamat se coordinează prin gruparea carboxilat deprotonată.



Se vor puncta oricare cinci moduri de coordinaire dintre cele precizate sau orice alt mod de coordinaire corect propus.

STRUCTURA

Schematizați spectrul ^1H -RMN pentru compusul $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_3$ (propionat de metil), indicând următorii parametri: (a) numărul grupelor de protoni echivalenți, (b) numărul de linii pentru fiecare multiplet, (c) intensitățile relative ale liniilor spectrale pentru fiecare multiplet, (d) deplasarea chimică, δ , (valoare aproximativă din tabelele de mai jos) (e) înălțimea pe curba integrală, h, pentru fiecare semnal (f) constanta de cuplaj, J.



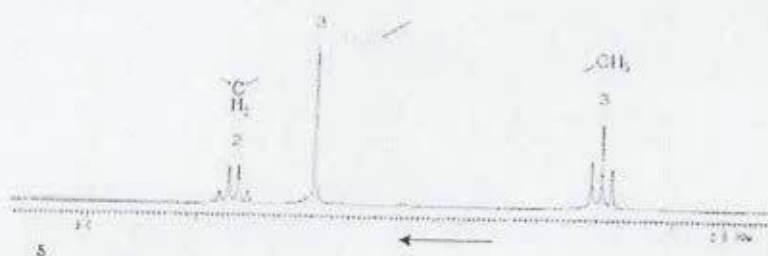
BIOELECTROCHIMIE

Fie electrodul $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+$

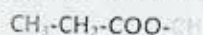
- Să se precizeze numărul de oxidare al cromului în $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; care dintre speciile care conțin crom joacă rolul de agent oxidant?
- Să se scrie reacția de electrod.
- Să se scrie expresia ecuației Nernst.
- Să se calculeze potențialul reversibil de electrod în următoarele condiții: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 6 \text{ mM}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 2,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 1$. Se consideră că potențialul standard de electrod, E^0 are valoarea de $+1,33 \text{ V}$ la 25° C . Constanta Faraday este $F = 96500 \text{ C/mol}$

BAREM STRUCTURA

! Observatie: indicarea acestor parametri se poate realiza direct pe spectrul RMN schematizat
 Spectrul arata astfel, unde:



1 punct : numarul grupelor de protoni echivalenti : = 3 semnale (Observatie: reprezentarea corecta a numarului de semnale direct pe spectrul schematizat, duce la acordarea punctajului)



A

B

C

exemplificare pentru notatie

0.1 puncte: deplasarea chimica: δ (ppm) 1-3 ppm: din regiunea protonilor alchil;

ordinea este urmatoarea: $\delta_A < \delta_B < \delta_C$

Observatie: Informatia se afla in tabelele (date la examen) cu deplasari chimice ale ^1H in spectrele RMN.

1.7 puncte: numarul de linii in cadrul unui multipliet:

- general: (n) = numar protoni vecini (fata de grupul de protoni considerat) $\Rightarrow (n+1)$ = numar linii pentru un grup de protoni, pentru aceeasi constanta de cuplaj, J;

Exemplificare pentru fiecare grup in parte, astfel:

- semnalul lui A nu este scindat, pentru ca nu are protoni vecini, deci in spectru apare o linie

- semnalul lui B este scindat in 4 linii, pentru ca are 3 protoni vecini (ai lui C)

- semnalul lui C este scindat in 3 linii, pentru ca are 2 protoni vecini (ai lui B)

0.8 puncte + 3*0.3 puncte = 1.2 puncte (general + aplicat);

Observatie: daca este corect aplicat, formula generala este inclusa in punctaj

0.7 puncte: intensitatile relative – din triunghiul lui Pascal; Exemplificare:

- semnalul lui B este scindat in 4 linii de intensitati relative {1 : 3 : 3 : 1}

- semnalul lui C este scindat in 3 linii de intensitati relative {1 : 2 : 1}

0.1 puncte + 2*0.3 puncte = 0.7 puncte (general + aplicat);

Observatie: daca este corect aplicat, formula generala este inclusa in punctaj

0.75 puncte : inaltimea pe curba integrala este : $h_A : h_B : h_C = n_A : n_B : n_C = 3 : 2 : 3$, ($h \sim n$), unde h = inaltimea semnalului pe curba integrala, iar n = numarul de protoni echivalenti din grupul de protoni.

0.25 puncte: distanta dintre liniile semnalelor grupelor de protoni B si C este egala cu J_{BC} = constanta de cuplaj (Hz)

0.5 puncte oficiu

BAREM BIOELECTROCHIMIE

Oficiu: 0,5 Subiect: a) $2 \cdot 0,25$; b) 0,5; c) 1,5; d) 2,5

Total: 5 p

Rezolvare:

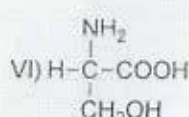
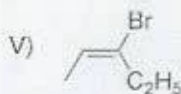
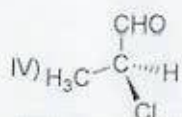
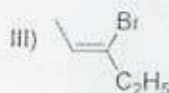
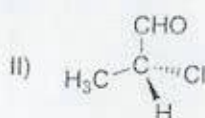
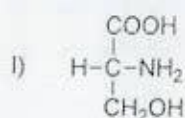
- a. Cr are număr de oxidare +6. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ este agent oxidant.
- b. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- c. $E_{\text{rev}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ (sau în activități)
- d. $\text{pH}=1$ înseamnă $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ și $E_{\text{rev}} = 1,33 + \frac{0,0257}{6} \ln \frac{0,006(0,1)^{14}}{(0,0025)^2} = 1,22 \text{ V}$

PROGRAMUL DE STUDII CHIMIE MEDICALĂ

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 2

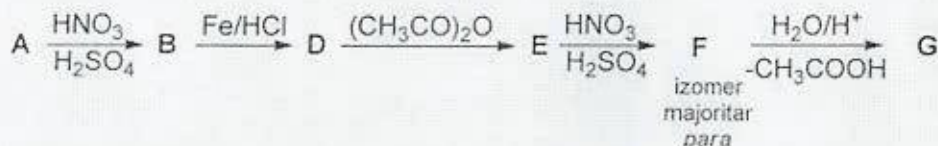
1. (3p) Se dau următorii compuși:



Se cere:

- Alegeți perechile de enantiomeri dintre compușii I)-VI). Stabiliți și justificați configurația absolută a atomului de carbon chiral pentru compusul IV), conform convenției Cahn-Ingold-Prelog.
- Indicați care dintre compușii I)-VI) prezintă izomerie geometrică și determinați cu justificare configurația *E-Z*.

2. (3p) Compusul A conține 92,31% C, 7,69% H, are masa molară egală cu 78 g/mol și reacționează conform schemei de mai jos:



- Să se determine formula moleculară a compusului A.
 - Scrieți formulele de structură și indicați denumirile compușilor A, B, D, E, F și G.
 - Indicați și scrieți mecanismul reacției prin care se obține compusul B.
3. (3p)
- Scrieți formulele de structură ale pirolului și piridinei.
 - Scrieți structurile de rezonanță ale piridinei.
 - Justificați caracterul acid al pirolului.

1p oficiu

Se dau masele atomice relative: $A_C = 12$; $A_H = 1$; $A_N = 14$; $A_O = 16$

PROGRAMUL DE STUDII CHIMIE MEDICALĂ

Examen de licență - Sesiunea iunie 2019

Chimie organică - Varianta 2

BAREM DE EVALUARE ȘI NOTARE

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

1 punct din oficiu

1. **3 puncte** din care:

a) **1,5 puncte** din care:

- ✓ **2 x 0,25 = 0,5 puncte** - perechile de enantiomeri I)-VI) și II)-IV)
- 0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației compusului IV)- convenția CIP - ordinea de prioritate: $-\text{Cl} > -\text{CHO} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$
- ✓ **0,5 puncte** - configurație *S*

b) **1,5 puncte** din care:

- ✓ **0,5 puncte** - compuși III), V)
- ✓ **0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației - ordinea de prioritate: Br și metil substituenți prioritari
- ✓ **0,5 puncte** - configurații; III)- *Z*, V) - *E*

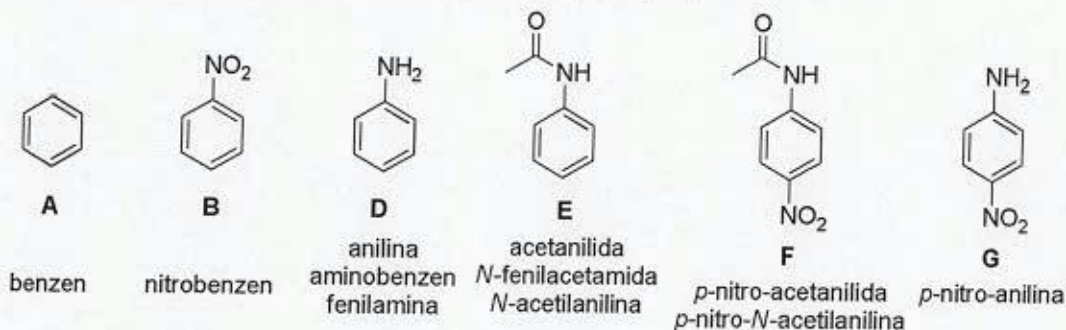
2. **3 puncte** din care:

a) **0,5 puncte** - determinarea formulei moleculare a compusului A

$$\begin{array}{l|l}
 \text{C: } 92,31/12 = 7,69 & 1 \\
 \text{H: } 7,69/1 = 7,69 & 1
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 (\text{CH})_n \\
 n = 78/13 = 6 \\
 \text{C}_6\text{H}_6
 \end{array}$$

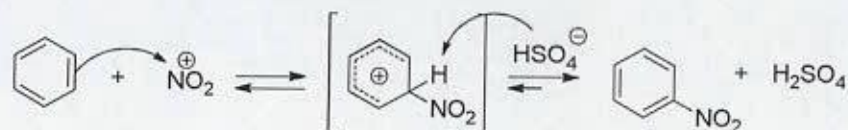
b) **1,8 puncte** din care:

- ✓ **6 x 0,2 puncte** structura corectă pentru A, B, D, E, F și G
- ✓ **6 x 0,1 puncte** denumirea corectă pentru A, B, D, F și G



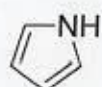
c) **0,7 puncte**, din care:

- ✓ 0,2 puncte - mecanism SE
- ✓ 0,2 puncte - formarea reactantului electrofil - ion nitroniu
- ✓ 0,3 puncte - scrierea corectă a complexului sigma



3. **3 puncte** din care:

a) **2 x 0,5 puncte** structura corectă

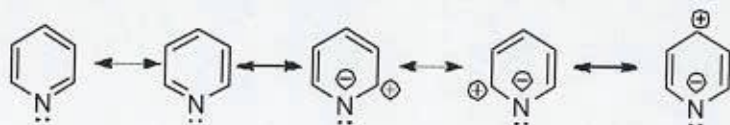


pirol



piridina

b) **0,5 puncte** structuri limită corecte



c) **1 punct** justificare corectă - reacția cu baze - formarea pirolatului

Se punctează orice modalitate de rezolvare corectă a cerințelor.

Subiect: CHIMIE ANALITICĂ

I. a) Sa se indice care dintre următoarelor afirmații este adevărată (A) sau falsă (F):

- 1) Absorbanța A crește liniar cu creșterea grosimii stratului absorbant;
- 2) $A = \lg(T)$;
- 3) Transmitanța $T = I_t/I_0$;
- 4) $1 < T\% < 20$;
- 5) Coeficientul molar de absorbție al unui cromofor este constant pentru o anumită lungime de undă.

(1,75 pct)

II. Un compus S are următoarele absorbivități molare: $\epsilon_1=1400$ L/mol-cm la 320 nm; $\epsilon_2=10000$ L/mol-cm la 600 nm. Absorbantele maxime înregistrate pentru două soluții ale lui S una de concentrație $C_S=0,060$ mM și cealaltă de concentrație necunoscută C_X , au fost $A_{Smax}=0,600$ și respectiv, $A_{Xmax}=0,400$. Toate determinările s-au efectuat în celule de cuarț cu grosimea stratului absorbant de 10 mm. Se cer:

- a. Lungimea de undă (λ_{max}) la care s-au înregistrat A_{Smax} , A_{Xmax} și justificarea răspunsului.
- b. Concentrația soluției necunoscute exprimată în moli/L.
- c. Cantitatea de analit S (în μg) în 20 mL soluție de concentrație $C_S=0,060$ mM (se dă $M_r=280$ g/mol).
- d. Absorbanța unui amestec format din 4 mL soluție de S ($C_S=0,060$ mM) și 6 mL soluție de T ($C_T=0,020$ mM), măsurată la λ_{max} a lui S, dacă absorbivitatea molară a lui T la λ_{max} este $\epsilon_{T,\lambda_{max}}=800$ L/mol-cm

(3,25 pct)

III. O substanță X participă la procesul de extracție lichid-lichid, bazat pe distribuția între apă și cloroform. Volumul de cloroform notat cu V_o este de 25 mL și volumul de apă V_{aq} de 100 mL. Se cer:

- a) Să se reprezinte echilibrul de distribuție al speciei X între cele două faze;
- b) Expresia constantei de distribuție K_d , să se precizeze semnificația mărimilor care intervin în expresie și să se specifice caracterul speciei X dacă $K_d = 3$.
- c) Să se demonstreze relația randamentului de extracție în faza organică ($\eta_{extracție}$) în funcție de K_d și volumele celor două faze nemiscibile și să se calculeze valoarea lui procentuală.

(4 pct)

Oficiu

(1pct)

Rezolvare si barem:

I. a) adevărat: 1, 3, 5 și fals 2, 4

5 x 0,35 = 1,75 p

II. a) $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ deoarece absorbtivitatea molară ϵ_2 la aceasta lungime de unda are valoarea cea mare.

0,25 p

b) $A_S / A_X = C_S / C_X$;

0,25 p

$$0,600 / 0,400 = 0,06 \text{ mM} / C_X; C_X = 0,06 \times 0,400 / 0,600 = 0,04 \text{ mM}$$

0,25 p

$$0,04 \text{ mM} = 0,04 \times 10^{-3} \text{ M};$$

0,25 p

c) $0,04 \times 10^{-3} \text{ moli} \times 280 = 11,2 \times 10^{-3} \text{ in 1 litru solutie; } 11,2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$

0,25 p

$$1000 \text{ mL} \dots\dots\dots 0,06 \times 10^{-3} \times 280 \text{ g S}$$

$$20 \text{ mL} \dots\dots\dots \text{m}$$

0,25 p

$$m = 0,336 \times 10^{-3} \text{ g} = 0,336 \text{ mg} = 336 \mu\text{g}$$

0,25 p

d) $A_{600} = 4/10 A_S + 6/10 A_T$ la 600 nm

0,5 p

$$A_T = \epsilon_T \times C_T \times b;$$

0,5 p

$$A_T = 800 \times 0,02 \times 10^{-3} \times b = 0,016$$

0,25 p

$$A_{600} = 0,4 \times 0,600 + 0,6 \times 0,016; A_{600} \sim 0,25$$

0,25 p

III.

a. Echilibrul este reprezentat prin:



0,5 p

b. Constanta de distributie are expresia: $K_d = \frac{[X]_o}{[X]_{aq}}$

1 p

$[X]_o$ – concentratia la echilibru in faza organica;

$[X]_{aq}$ – concentratia la echilibru in faza apoasa;

$$[X]_o = \frac{n_o(X)}{V_o}; \quad [X]_{aq} = \frac{n_{aq}(X)}{V_{aq}}$$

$n_o(X)$ – cantitatea in moli din substanta X, la echilibru, in faza organica;

V_o – volumul fazei organice;

$n_{aq}(X)$ – cantitatea in moli din substanta X, la echilibru, in faza organica;

V_{aq} – volumul fazei organice,

0,5 p

$K_d = 3$; $K_d > 1$, X are caracter hidrofob

0,25 p

c. Prin definitie: $\eta_{\text{extractie}} = \frac{n_o(X)}{n_o(X) + n_{aq}(X)}$

1 p

Tinand cont de expresiile de mai sus, se va obtine urmatoarea expresie:

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{[X]V_o}{[X]_o V_o + [X]_{aq} V_{aq}}$$

0,25 p

Utilizand formula K_d de la pct 1 (adica $[X]_o = [X]_{aq} K_d$), va rezulta expresia:

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{K_d V_o}{K_d V_o + V_{aq}}$$

0,25 p

$$\eta \% = 42,85 \%$$

0,25 p

Oficiu 1 p

Total: 10 pct

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie

Departamentul de Chimie Organică, Biochimie și Cataliză

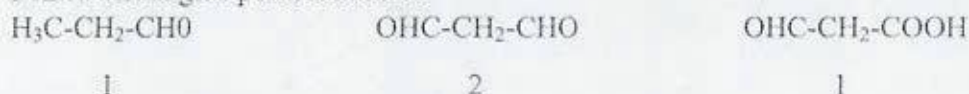
Examen de licență – Sesiunea Iunie 2019

Subiect **Biochimie**

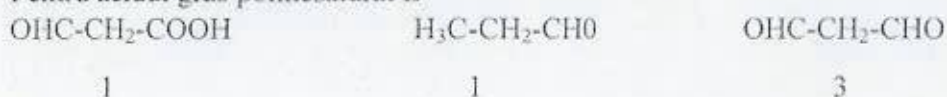
Subiect

În compoziția unui ulei vegetal se află doi acizi grași polinesaturați A și B care se găsesc sub forma de esteri de tip monogliceride, digliceride și trigliceride. Pentru a se determina structura acizilor grași, A și B, aceștia sunt supuși procesului de ozonoliză în urma căreia se obțin produșii de oxidare indicați mai jos, împreună cu raportul molar corespunzător:

Pentru acidul gras polinesaturat A



Pentru acidul gras polinesaturat B



Este cunoscut faptul că în cadrul procesului de ozonoliză dubbele legături permit formarea grupărilor carbonilice. Pe baza acestor informații să se scrie răspunsurile la următoarele cerințe:

- a). Care sunt formula moleculară și structura corespunzătoare acizilor grași polinesaturați (A și B)?
2 puncte
- b). Să se indice numărul de nesaturări (legăturilor duble $\text{C}=\text{C}$) ale acizilor A și B, cât și poziția acestora pe catena.
2 puncte
- c). Ce tip de izomerie, datorată prezenței nesaturărilor din moleculele A și B, este specific structurilor determinate?
0.5 puncte
- e). Să se scrie câte un exemplu de monogliceridă, digliceridă și trigliceridă care pot exista în compoziția uleiului considerat.
1.5 puncte
- f). Ce se întâmplă cu masa de ulei în cazul în care este supusă unui proces de reducere totală (5 atm H_2 , 180°C , 24 ore)? Cum se explica aceasta modificare în masa de ulei?
3.0 puncte

Oficiu 1,0 punct

Rezolvare

- a). $C_{12}H_{24}O_2$ 0.25 puncte
 $H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-C(=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$ 0.75 puncte
 $C_{15}H_{22}O_2$ 0.25 puncte
 $H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$ 0.75 puncte
- b). A are 3 nesaturări 0.4 puncte
pozițiile 3, 6, 9 0.6 puncte
B are 4 nesaturări 0.4 puncte
pozițiile 3, 6, 9, 12 0.6 puncte
- c). izomerie cis-trans 0.5 puncte
- d). monogliceridă $H_2COA-CHOH-CH_2OH$ 0.5 puncte
diglicerida $H_2COA-CHOB-CH_2OH$ 0.5 puncte
triglicerida $H_2COA-CHOB-CH_2OA$ 0.5 puncte
- e). Masa de acid gras se solidifică; crește densitatea (vâscozitatea). 1.0 punct
- În urma hidrogenării rezultă structuri saturate, puternic hidrofobe, care se rearanjează compact prin interacții de natură hidrofobă. Anterior, prezența nesaturărilor impunea o depărtare a moleculelor de acid una față de alta datorită efectului steric și de aici starea lichidă a acidului gras polinesaturat.
- 2.0 puncte