

CHIMIE ANALITICĂ: Metode de separare; Metode analitice de separare

Pentru un proces de extracție lichid-lichid să se discute echilibrul de distribuție între două faze lichide nemiscibile (organică, notată cu $<o>$, având volumul V_o și apoasă, notată cu $<aq>$, având volumul V_{aq}) pentru o substanță organică, notată cu X:

1. Să se scrie expresia K_d și să se discute mărimile care intervin în constanta de distribuție K_d ; (2 pct)
2. Să se specifice caracterul hidrofil sau hidrofob al substanței X, în funcție de valoarea lui K_d ; (1 pct)
3. Să se stabilească relația randamentului de extracție în faza organică ($\eta_{\text{extractie}}$) în funcție de K_d și volumele celor două faze nemiscibile; (3 pct)
4. Să se dea trei exemple de solvenți nemiscibili cu apa, din clase diferite de compuși organici (formula chimică și denumire). (3 pct)

OFICIU (1 pct)

TOTAL 10 puncte

Barem:

1. – 2 puncte
2. – 1 punct
3. – 3 puncte
4. – 3 puncte

Rezolvare:

1) Echilibrul este reprezentat prin:



Constanta de distribuție are expresia:

$$K_d = \frac{[X]_o}{[X]_{aq}} \quad 0,5 \text{ pct}$$

$[X]_o$ – concentrația la echilibru în faza organică; 0,25 pct

$[X]_{aq}$ – concentrația la echilibru în faza apoasă; 0,25 pct

În care:

$$[X]_o = \frac{n_o(X)}{V_o} \quad [X]_{aq} = \frac{n_{aq}(X)}{V_{aq}} \quad 0,25 \text{ pct}$$

$n_o(X)$ – cantitatea în moli din substanță X, la echilibru, în faza organică;

V_o – volumul fazei organice; 0,25 pct

$n_{aq}(X)$ – cantitatea în moli din substanță X, la echilibru, în faza apoasă;

V_{aq} – volumul fazei apoase; 0,25 pct

2) Dacă valoarea $K_d > 1$ Compusul X are caracter hidrofob 0,5 pct

 Dacă valoarea $K_d < 1$ Compusul X are caracter hidrofil 0,5 pct

3) Prin definiție: $\eta_{\text{extractie}} = \frac{n_o(X)}{n_o(X) + n_{aq}(X)}$ 1 pct

$n_o(X) + n_{aq}(X) = n_{aq, \text{initial}}(X)$;

$n_{aq, \text{initial}}(X)$ – nr de moli de substanță X, în faza apoasă la momentul inițial. 0,25 pct

Ținând cont de expresiile de mai sus, se va obține următoarea expresie:

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{[X]_o V_o}{[X]_o V_o + [X]_{aq} V_{aq}} \quad 0,5 \text{ pct}$$

Utilizând formula K_d de la pct 1 (adică $[X]_o = [X]_{aq} K_d$), va rezulta expresia: 0,25 pct

$$\eta_{\text{extractie}} = \frac{K_d V_o}{K_d V_o + V_{aq}} \quad 1 \text{ pct}$$

4) De exemplu: C_6H_{14} (hexan); $CHCl_3$ (cloroform); CH_3OCH_3 (dimetileter).

(1 pct pentru fiecare solvent scris corect) 3 pct

Oficiu 1 pct

Total: 10 Puncte

Chimie anorganică

Subiectul 1. (1 p)

Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care justifică următoarele afirmații:

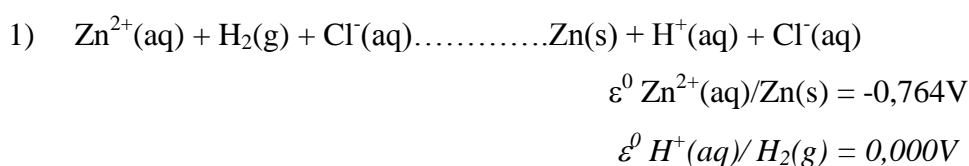
- Superoxidul de potasiu este utilizat pentru a obține cantități mici de O₂ necesar în submarine, în nave spațiale și în aparatele de protecție respiratorie pentru pompieri și salvatorii minieri.
- Prin încălzirea azotatului de amoniu la 180-250 °C se obține un gaz netoxic, numit ”gaz ilariant”.

Subiectul 2. (2 p)

- Enumerați etapele obținerii de acid fosforic folosind ca materii prime: fosfor alb, aer și apă;
- Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care trebuie efectuate pentru a obține acid fosforic folosind ca materii prime: fosfor alb, aer și apă.

Subiectul 3. (1 p)

Arătați dacă reacția de mai jos este posibilă în soluție apoasă și în ce sens se desfășoară. Justificați! Utilizați pentru argumentare valorile potențialelor de reducere standard date.



Subiectul 4. (2 p - 0,5 p /reacție)

Cunoscând reactivitatea metalelor față de hidracizi și oxoacizi, față de acizii diluați și acizii concentrați, scrieți produșii următoarelor reacții chimice:



Subiectul 5. (3 p)

Se dau următoarele perechi de combinații complexe:

- a) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ și $[\text{Ni}(\text{pn})_3]^{2+}$ (en este etilendiamina iar pn este 1,3-propandiamina)
 b) $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ și $[\text{HgCl}_4]^{2-}$

Explicați care combinație complexă din fiecare pereche este mai stabilă.

Se dau tabelele cu acizi și baze tari și slabe.

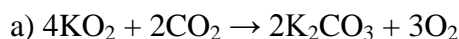
Acceptori de clasă a (acizi tari)	Regiunea de limită	Acceptori de clasă b (acizi slabi)
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+ , Cs^+), Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}), Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}	Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , M^0

Donori de clasă a (baze tari)	Regiunea de limită	Donori de clasă b (baze slabe)
H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , NCS^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2	R_2S , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , CN^- , RNC , CO , H^- , R^- , C_2H_4

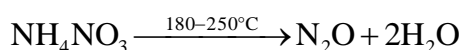
Chimie anorganică

Barem corectare

Subiectul 1. (1 p)



b) ”gaz ilariant”: monoxid de diazot (protoxid de azot), N_2O



0,5 p × 2 = 1 p

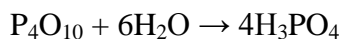
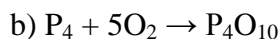
Subiectul 2. (2 p)

a) Etapele obținerii de acid fosforic folosind ca materii prime: fosfor alb, aer și apă sunt:

- obținerea P_4O_{10} prin arderea fosforului în exces de aer;

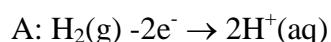
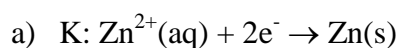
- obținerea H_3PO_4 prin acțiunea apei asupra P_4O_{10}

0,5 p × 2 = 1 p



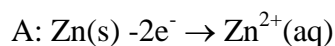
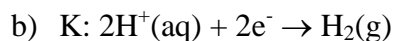
0,5 p × 2 = 1 p

Subiectul 3. (1 p)



$$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}, E = -0,764\text{V} + 0,000\text{V} = -0,764\text{V}, E < 0$$

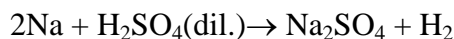
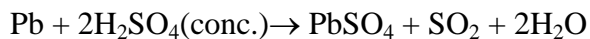
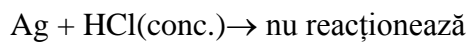
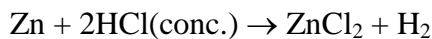
Reacția nu are loc de la stânga la dreapta.



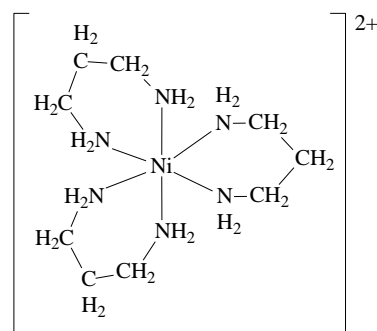
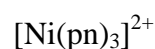
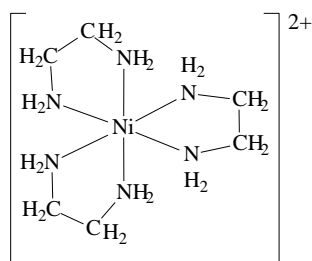
$$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}, E = 0,000\text{V} + 0,764\text{V} = +0,764\text{V}, E > 0$$

Reacția are loc de la dreapta la stânga.

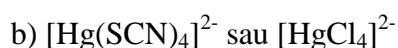
Subiectul 4. (2 p - 0,5 p/reacție)



Subiectul 5. (3 p)



Cei doi ioni conțin câte trei cicluri chelate. În cazul $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ciclurile chelate au cinci atomi iar în cazul $[\text{Ni}(\text{pn})_3]^{2+}$, ciclurile chelate au șase atomi. Deoarece ciclurile chelate de cinci atomi sunt mai stabile decât cele de șase atomi, cel mai stabil ion este $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. **(1,5 p)**

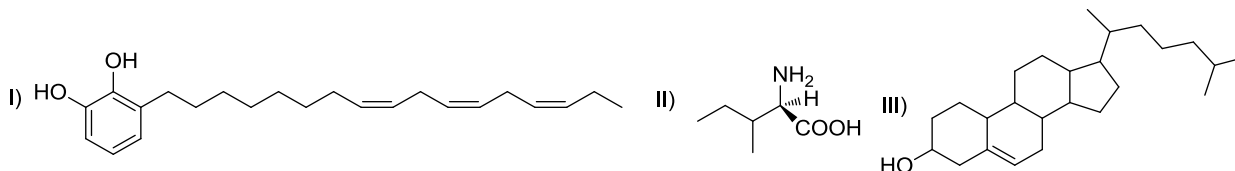


Deoarece mercurul (II) este un acid slab (acceptor de clasă b), conform regulii lui Pearson, va prefera o bază slabă (donor de clasă b). Ionul tiocianat, SCN^- este o bază slabă iar ionul clorură, Cl^- , este o bază tare. Cel mai stabil ion este $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$. **(1,5 p)**

Examen de licență - Sesiunea iulie 2020

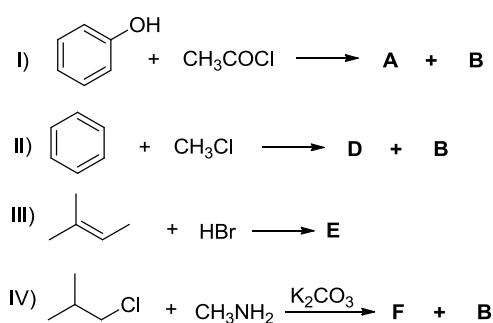
Chimie organică - Varianta 2

1. (3p) Se dau următoarele structuri:



Se cere:

- Indicați nesaturarea echivalentă pentru formula compusului I).
 - Indicați tipul de stereoizomerie pe care îl prezintă molecula I) și numărul total de stereoizomeri.
 - Stabiliți și justificați configurația absolută a atomului de carbon chiral din compusul II), conform convenției Cahn-Ingold-Prelog.
 - Indicați cu un asterix centrele chirale din molecula compusului III) și scrieți numărul total al acestora.
 - Indicați denumirea funcțiunii organice care conține atomi de oxigen din structura compusului I).
2. (3p) Se dau următoarele reacții:



Se cere:

- Scrieți structurile produșilor notați cu litere, denumirea compușilor principali **A**, **D**, **E** și **F** și condițiile reacției II).
 - Precizați tipul fiecărei reacții și mecanismul.
 - Descrieți mecanismul reacției I).
3. (3p)
- 3.1) Compusul heterociclic **A** conține 57,10% carbon, 4,79% hidrogen, 38,11% S și are masa moleculară egală cu 84.
- Determinați formula moleculară a compusului heterociclic **A**.
 - Scrieți formula de structură a compusului **A** și indicați hibridizarea atomilor de carbon.
- 3.2) Compusul **B** este un derivat al compusului **A** și conține funcțiunea aldehydă în poziția 2.
- Scrieți formula structurală a compusului **B**.
 - Scrieți reacția compusului **B** cu fenilhidrazina și indicați tipul și mecanismul reacției.

1p oficiu

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

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) **0,5 puncte** - NE = 7

b) **0,5 puncte** - izomerie geometrică, 8 stereoizomeri

c) **1 punct** din care:

✓ **0,5 puncte** - justificarea atribuirii configurației - convenția CIP - ordinea de prioritate:

-NH₂ > -COOH > -sBu > -H

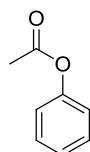
✓ **0,5 puncte** - configurație **R**

d) **0,8 puncte** - 8 centre chirale

e) **0,2 puncte** - fenol

2. **3 puncte** din care:

a) **1 punct** din care: 0,2 x 4 pentru structura și denumirea corectă A, D, E, F; 0,1 - B; 0,1 condiții reacția II) - AlCl₃



A

acetat de fenil



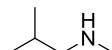
D

toluen



E

2-bromo-2-metilbutan



F

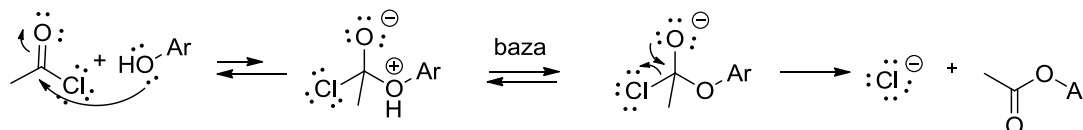
N,2-dimetilpropan-1-amina
isobutilmetilamina

HCl

B

b) **1 punct** - I) S_NAc; II) SE; III) AE; IV) S_N2

c) **1 punct**:

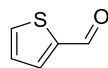


3 a) **1 punct** - determinarea formulei moleculare a compusului **A**

C: 57,10/12 = 4,75	4	(C ₄ H ₄ S) _n n = 84/84 = 1 C₄H₄S
H: 4,79/1 = 4,79	4	
S: 38,11/32 = 1,19	1	



A



B

b) **0,5 puncte** - structura corectă **A**, sp²

c) **0,5 puncte** - structura corectă **B**

d) **1 punct** reacția corectă și mecanism AN

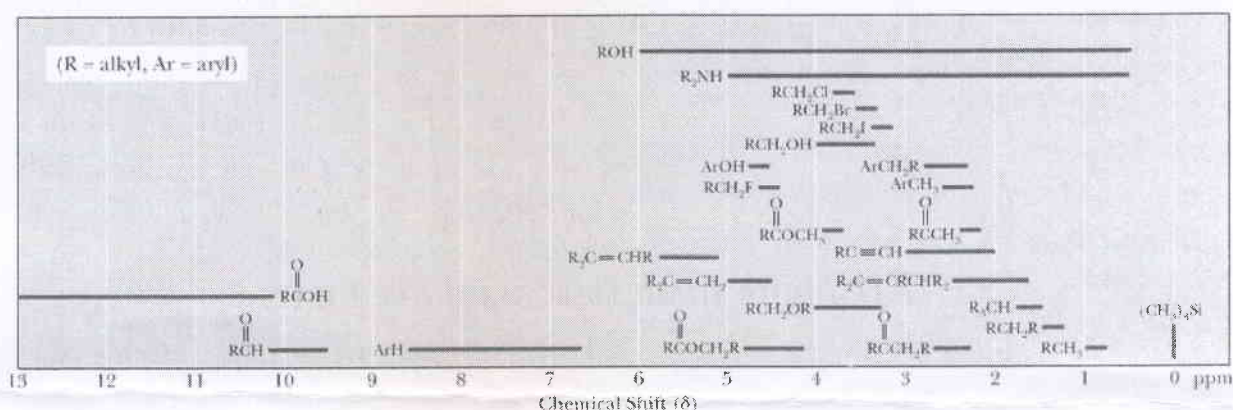
LICENTA IULIE 2020 CHIMIE MEDICALA

STRUCTURA MOLECULARA

Schematizati spectrul ^1H -RMN pentru compusul $\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Br}$ (1,1 dicloro, 2 bromo-etan) indicand urmatorii parametri: (a) numarul grupelor de protoni echivalenti, (b) numarul de linii pentru fiecare multiplet, (c) intensitatile relative ale liniilor spectrale pentru fiecare multiplet, (d) deplasarea chimica, δ , (valoare aproximativa din tabelele de mai jos) (e) inaltimea pe curba integrala, h, pentru fiecare semnal (f) constanta de cuplaj, J.

Observatie: indicarea acestor parametri se poate realiza direct pe spectrul RMN schematizat

Se da:



COMPUSI MACROMOLECULARI NATURALI SI DE SINTEZA

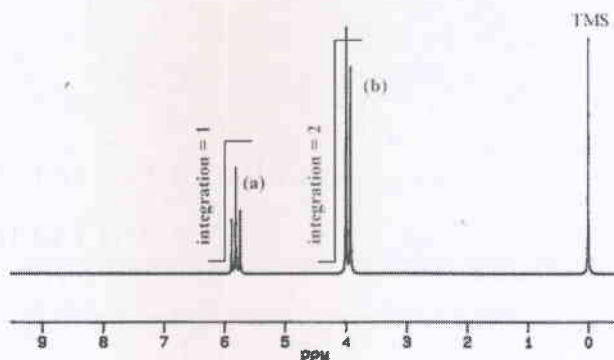
Pentru studiul hemoglobinei unui pacient, un medic de laborator a dizolvat in apa 21,5 mg de proteina in stare uscata, rezultand 1,5 mL de solutie finala, la temperatura de determinare de $15,00^\circ\text{C}$. Stiind ca valoarea masurata a presiunii osmotice a fost de 3,91 torr, sa se afle masa molară a hemoglobinei. Se presupune ca solutia de proteina este suficient de diluata pentru a fi considerata solutie ideala, iar hemoglobina este in forma nedisociata. Se cunoaste valoarea constantei universale a gazelor, $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

BAREM LICENTA IULIE 2020 CHIMIE MEDICALA

STRUCTURA MOLECULARA

! Observatie: indicarea acestor parametri se poate realiza direct pe spectrul RMN schematizat

Spectrul arata astfel, unde:



1 punct : numarul grupelor de protoni echivalenti: = **2 semnale** (Observatie: reprezentarea corecta a numarului de semnale direct pe spectrul schematizat, duce la acordarea punctajului)



A B

exemplificare pentru notatie

0.1 puncte: deplasarea chimica: δ (ppm) : din regiunea protonilor alifatici

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 multiplet:

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

Exemplificare pentru fiecare grup in parte, astfel:

- semnalul lui **B** este scindat in **2 linii**, pentu ca are **1 proton vecini** (ai lui A)

- semnalul lui **A** este scindat in **3 linii**, pentu ca are **2 protoni vecini** (ai lui B)

0.7 puncte + 2*0.5 puncte = 1.7 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 2 linii de intensitati relative **{1 :1}**

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

0.3 puncte + 2*0.2 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 : $h_A:h_B = n_A:n_B = 1:2$, ($h \sim n$), unde **h** = inaltimea semnalului pe curba integrala, iar **n** = numarul de protoni echivalenti din grupul de protoni.

0.25 puncte: dianta dintre liniile semnalelor grupelor de protoni B si A este egala cu J_{BA} = constanta de cuplaj (Hz)

0.5 puncte oficiu

COMPUSI MACROMOLECULARI NATURALI SI DE SINTEZA

1. (3 puncte) Scrierea corecta a expresiei presiunii osmotice pentru situatia ilustrata:

$$\Pi = R \cdot T \cdot [P],$$

unde Π este presiunea osmotica, R – constanta universala a gazelor, T temperatura absoluta la care s-au efectuat determinarile, iar $[P]$ – concentratia molară a proteinei. In cazul folosirii valorii numerice indicate pentru marimea R , presiunea osmotica se exprima in atm.

2. (3 puncte) Exprimarea corecta a concentratiei molare a proteinei:

Numarul de moli de hemoglobina (n_2) din cantitatea de 21,5 mg proteina se calculeaza cu ajutorul relatiei:

$$n_2 = \frac{W_2}{M_2} = \frac{21,5 \cdot 10^{-3}}{M_2}$$

unde W_2 – este cantitatea cantarita de hemoglobina (exprimata in grame), iar M_2 – masa molară a proteinei (in g/mol). 1,5 p

Calculul propriu-zis al concentratiei molare a solutiei apoase de proteina in conditiile date ($[P]$) se face dupa cum urmeaza: 1,5 p

$$n_2 = \frac{W_2}{M_2} = \frac{21,5 \cdot 10^{-3}}{M_2} \dots\dots\dots 1,5 \text{ mL solutie}$$

$$[P] \dots\dots\dots 1000 \text{ mL solutie}$$

$$[P] = \frac{21,5 \cdot 10^{-3}}{M_2} \cdot \frac{1000}{1,5} = \frac{21,5}{1,5 \cdot M_2} \text{ mol/L}$$

3. (3 puncte) Obtinerea valorii numerice a masei molare a hemoglobinei presupune utilizarea relatiei initiale pentru presiunea osmotica, in care s-au inlocuit in mod corespunzator concentratia molară a solutiei, valoarea presiunii osmotice (in atm), valoarea constantei universale a gazelor, precum si temperatura de lucru (in K):

$$\Pi = R \cdot T \cdot \frac{21,5}{1,5 \cdot M_2}$$

$$M_2 = \frac{21,5 \cdot R \cdot T}{1,5 \cdot \Pi} \tag{1} \tag{1 p}$$

$$760 \text{ torr} \dots\dots\dots 1 \text{ atm}$$

$$3,91 \text{ torr} \dots\dots\dots \Pi \text{ (in atm)}$$

$$\Pi = \frac{3,91}{760} \text{ atm} \tag{2} \tag{1 p}$$

$$M_2 = \frac{21,5 \cdot 0,082 \cdot (273,15 + 15,00)}{1,5 \cdot \frac{3,91}{760}} = \frac{21,5 \cdot 0,082 \cdot 288,15 \cdot 760}{1,5 \cdot 3,91} = \frac{386086,42}{5,865} = 6,58 \cdot 10^4 \text{ g/mol} \tag{3} \tag{1 p}$$

Sectia Chimie Medicală/Chimie Farmaceutică

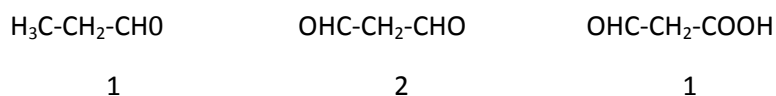
Examen de licență – Sesiunea Iulie 2020

Subiect Biochimie_V2

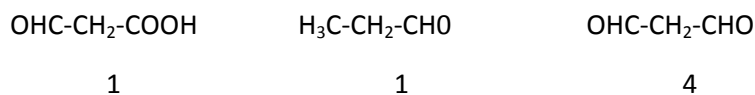
Subiect

În compoziția unui ulei vegetal se află doi acizi grași polinesaturați A și B care se găsesc sub formă 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 dublele 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?

4 puncte

b) Să se indice numărul de nesaturări (legăturilor duble C=C) ale acizilor A și B, cât și poziția acestora pe catenă.

2 puncte

c) Ce tip de izomerie, datorată prezenței nesaturărilor din moleculele A și B, este specifică structurilor determinate?

1.5 puncte

e) Să se scrie câte un exemplu de monogliceridă, digliceridă și trigliceridă care pot exista în compoziția uleiului considerat.

1.5 puncte

Rezolvare

a) $C_{12}H_{18}O_2$		1.00 punct
$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$		1.00 punct
$C_{18}H_{26}O_2$		1.00 punct
$H_3C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$		1.00 punct
b) A are 3 nesaturări		0.4 puncte
pozițiile 3, 6, 9		0.6 puncte
B are 5 nesaturări		0.4 puncte
pozițiile 3, 6, 9, 12, 15		0.6 puncte
c) izomerie cis-trans		1.50 punct
d) monoglicerida	$R^{A/B}COO-CH_2-CHOH-CH_2OH$	0.5 puncte
diglicerida	$R^{A/B}COO-CH_2-CH(OCOR^{B/A})-CH_2OH$ sau $R^{A/B}COO-CH_2-CH(OH)-CH_2OR^{B/A}$	0.5 puncte
triglicerida	$R^{A/B}COO-CH_2-CH(OCOR^{A/B})-CH_2-COOR^{A/B}$	0.5 puncte