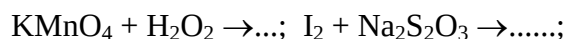


Chimie anorganică

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice și precizați rolul apei oxigenate și al iodului în fiecare dintre acestea:



0,5 p x 2 = 1 p

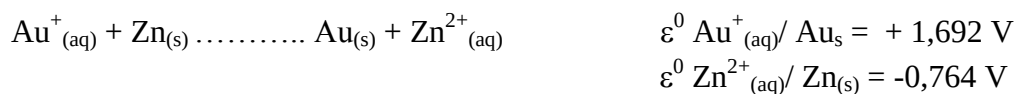
2. Având la dispoziție următorii reactivi: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, PCl_5 , H_2SO_4 , H_2O , scrieți ecuațiile a 2 reacții de obținere a acidului ortofosforic.

1 p x 2 = 2 p

3. Scrieți formulele și redați structurile acizilor peroxodisulfuric și hipofosforos.

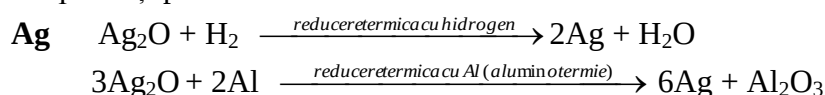
0,5 p x 2 = 1 p

4. 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.



2 p

5. Alegeți, dintre variantele propuse, metoda/metodele de obținere pentru metalul respectiv. Răspundeți prin Da sau Nu!



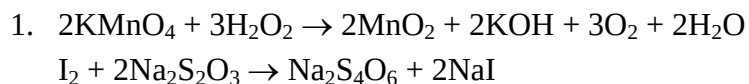
0,5 x 2 = 1 p

6. a. Combinația complexă $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ prezintă doi izomeri geometrici; combinația complexă $[\text{M}'\text{A}_2\text{B}_2]$ nu prezintă izomeri geometrici (A și B sunt liganzi monodentați). Ce geometrii de coordonare au cei doi ioni metalici, M și M'? Ce izomeri pot prezenta compușii $[\text{M}(\text{AB})_2]$ și $[\text{M}'(\text{AB})_2]$ dacă AB este un ligand chelatic? **1 p**

- b. Desenați structurile speciilor complexe $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ și $[\text{Al}_2\text{Br}_6]$. **1 p**

Chimie anorganică

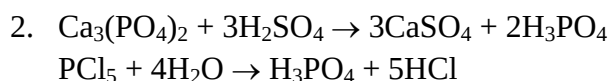
Barem corectare



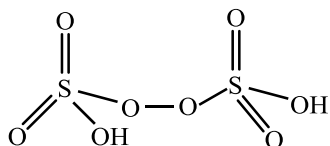
H_2O_2 este reducător

I_2 este oxidant

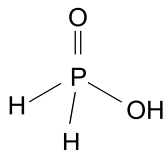
0,5 p x 2 = 1 p



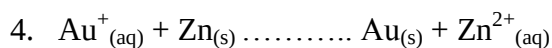
1 p x 2 = 2 p



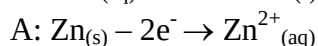
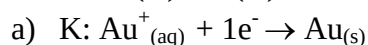
Acidul hipofosforos: H_3PO_2



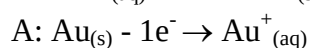
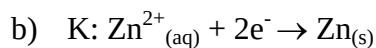
0,5 x 2 = 1 p



$$E = V(\text{K}) - V(\text{A})$$



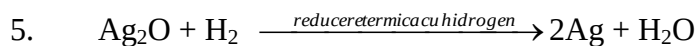
$$E = \varepsilon^0_{\text{red}} + \varepsilon^0_{\text{ox}}, \quad E = +0,764 + 1,692 = +2,456\text{V} > 0$$



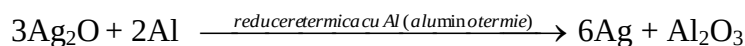
$$E = -1,692 - 0,764 = -2,456\text{V} < 0$$

Reacția are loc în sensul reducerii $\text{Au}^+_{(\text{aq})}$ la $\text{Au}_{(\text{s})}$.

2 p



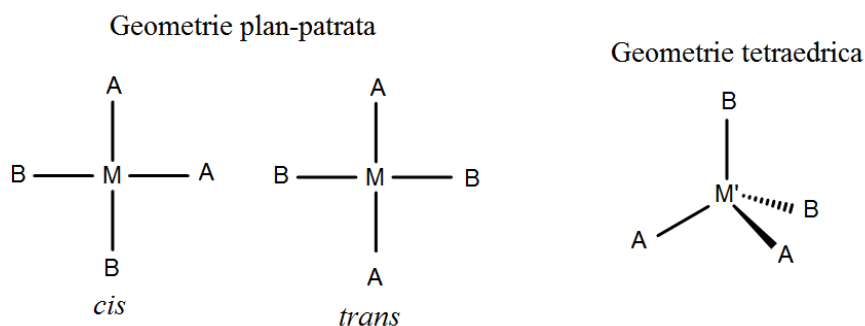
Da



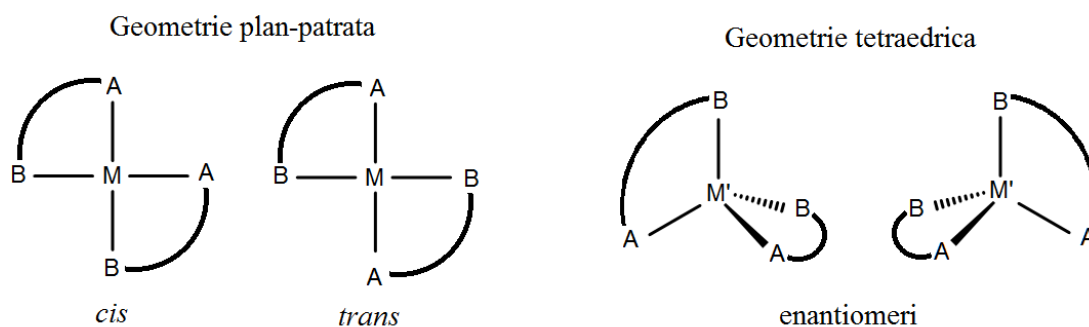
Nu

0,5 x 2 = 1 p

6. a) Ionul metalic M din combinația complexă $[MA_2B_2]$ are o stereochimie plan-pătrată iar ionul metalic M' din combinația complexă $[M'A_2B_2]$ o geometrie de coordonare tetraedrică. Compusul $[MA_2B_2]$ prezintă izomerii geometrici *cis* și *trans*.

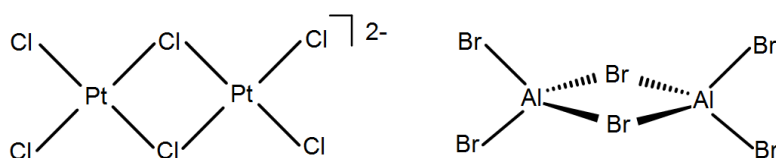


$[M(AB)_2]$ prezintă izomeri geometrici *cis* și *trans* iar $[M'(AB)_2]$ prezintă izomeri optici.



1 p

- b) Structurile speciilor complexe $[Pt_2Cl_6]^{2-}$ si $[Al_2Br_6]$ sunt:



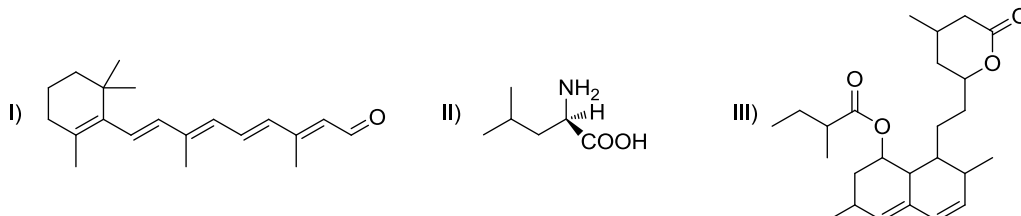
Ionul de Pt^{2+} preferă stereochimia plan-pătrată, iar Al^{3+} tetraedrică.

1 p

Examen de licență – Sesiunea Septembrie 2020

Chimie organică - Varianta 1

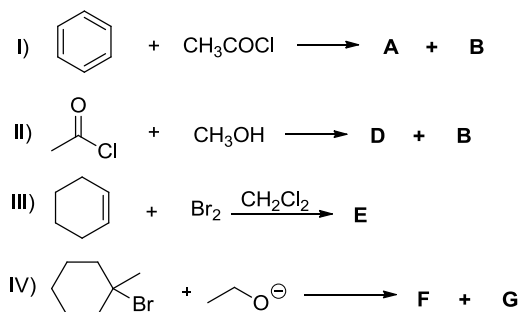
1. (3p) Se dau următoarele structuri:



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 III).

2. (3p) Se dau următoarele reacții:



Se cere:

- Scrieți structurile produșilor notați cu litere și denumirea compușilor principali **A**, **D** și **E**.
- Precizați tipul fiecărei reacții și mecanismul.
- Indicați condițiile necesare reacției I) și descrieți mecanismul reacției I).

3. (3p)

3.1) Compusul heterociclic **A** conține 70,57% carbon, 5,92% hidrogen și are masa moleculară egală cu 68.

- 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 septembrie 2020

Chimie organică - Varianta 1

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, 16 stereozomeri

c) **1 punct** din care:

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

-NH₂>-COOH>-iBu>-H

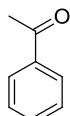
✓ **0,5 puncte** - configurație *R*

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

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

2. **3 puncte** din care:

a). **1 punct**



A

acetofenona
fenilmetilcetona



D

acetat de metil
etanoat de metil

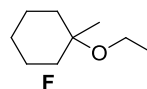


E

1,2-dibromociclohexan



B



F



G

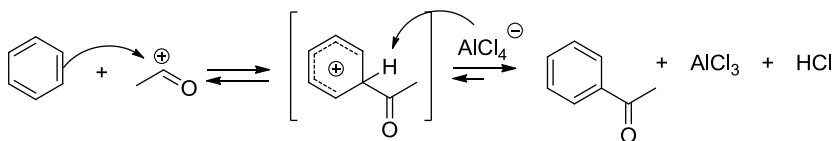
b) **1 punct** - I) SE; II) S_NAc; III) AE; IV) S_N1

c) **1 punct** din care:

✓ 0,2 puncte - AlCl₃

✓ 0,2 puncte - formarea reactantului electrofil - ion aciliu

✓ 0,6 puncte - scrierea corectă a complexului sigma



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

$$\text{C: } 70,57/12 = 5,88$$

$$\text{H: } 5,92/1 = 5,92$$

$$\text{O: } 23,50/16 = 1,46875$$

$$4$$

$$4$$

$$1$$

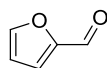
$$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_n$$

$$n = 68/68 = 1$$

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$$



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

**CHIMIE ANALITICĂ – Analiza Instrumentală. Metode spectrometrice de analiză.
Metode electrochimice de analiză**

- I. a) Să se încercuiască afirmația / afirmațiile corectă / corecte:
- A. Absorbanța este raportul dintre intensitatea radiației transmise printr-un mediu absorbant și intensitatea radiației incidente.
 - B. $A = \lg (1/T)$.
 - C. Unitatea de măsură a coeficientului molar de absorbție este $\text{cm} \times \text{L/mol}$.
 - D. Absorbanța variază direct proporțional cu grosimea stratului absorbant.
 - E. În determinările cantitative, absorbanțele soluțiilor etalon și ale probei se măsoară la diferite lungimi de undă ale spectrului analitului.
- b) Să se încercuiască afirmația / afirmațiile corectă / corecte:
- A. $E = E^0 + 0,059 \cdot \text{pH}$.
 - B. $E = E^0 + 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}$.
 - C. Electrocul de sticlă este un electrod ion selectiv.
 - D. $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (c, M)$ este electrod indicator al ionilor hidroniu.
 - E. Electrocul standard de hidrogen și electrocul de sticlă sunt electrozi indicatori de pH.

(2 p)

II. La un volum de 25 mL soluție a unei specii A ($M_A = 120 \text{ g/mol}$) de concentrație $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ se adaugă 250 μL soluție etalon de 1 mM conținând același analit. Absorbanța soluției rezultate (soluție cu adaos) este de 0,525 u.a, folosind o cuvă cu grosimea stratului absorbant de 15 mm.

- a. Aflați absortivitatea molară a soluției.
- b. Câte mg de substanță sunt conținute în soluția rezultată?
- c. Dacă peste soluția cu adaos se adaugă 25,25 mL din solventul folosit la prepararea soluțiilor anterioare, care va fi absorbanța amestecului rezultat?

(4 p)

III. Pentru măsurarea pH-ului unei soluții s-a folosit o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod de sticlă și un electrod de calomel. Se cere:

- a) Să se specifice care este electrocul indicator și care este electrocul de referință;
- b) Să se calculeze pH-ul soluției știind că tensiunea electrică a celulei a fost -425 mV. Se dau $E_{\text{calomel}} = 0,3360 \text{ V}$ și $E_{\text{sticlă}}^0 = 0,3580 \text{ V}$.
- c) Care este concentrația ionilor de hidrogen în soluția analizată?
- d) Care este precizia cu care se poate măsura potențiometric pH-ul utilizând un electrod de sticlă ?

(3 p)

Notă: Să se specifice unitățile de măsură ale mărimilor ce intervin pe parcursul rezolvării cerințelor.

Oficiu

(1p)

Rezolvare + Barem

Subiectul I:	2 p
Subiectul II:	4 p
Subiectul III:	3 p
Oficiu:	1 p
Total:	10 puncte

- I. a) Variante corecte: B, D. 5 x 0,20 = 1 p
 b) Variante corecte: B, C, D 5 x 0,20 = 1 p

II. a) $A = \varepsilon C b$ 0,5 p

$$\frac{25 \text{ mL} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} + 0,25 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \text{ M}}{25,25 \text{ mL}} = \frac{(25 \cdot 0,025 + 0,25) \cdot 10^{-3} \text{ M}}{25,25} = 0,035 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad 1 \text{ p}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0,525}{0,035 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad 0,5 \text{ p}$$

b) $\text{masa } A \text{ (mg)} = nr \text{ mmoli} \cdot M_A \text{ (mg/mmol)} = (25 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ M} + 0,25 \text{ mL} \cdot 1 \text{ M}) \cdot 10^{-3} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0,875 \text{ mmoli} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0,105 \text{ mg specie } A \quad 1 \text{ p}$

c) Volumul de solvent adăugat fiind egal cu cel al probei cu adaos, rezultă că proba cu adaos se diluează de 2 ori, concentrația ei va scădea la jumătate și în consecință și absorbanta.

$$A_f = \frac{A}{2} = \frac{0,525}{2} = 0,2625 \quad 0,5 \text{ p}$$

A - Adimensional, ε – L/mol·cm 0,5 p

III. a) Electrode indicator: electrodul de sticlă; Electrode de referință: electrodul de calomel 1 p

b) $E_{\text{cel}} = E_{\text{sticlă}} - E_{\text{calomel}} = E_{\text{sticlă}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - E_{\text{calomel}}; -0,425 = 0,358 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,336;$
 $\text{pH} = 7,58 \quad 1 \text{ p}$

c) $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ M}. \quad 0,5 \text{ p}$

d) $\pm 0,02$ unități de pH 0,5 p

Oficiu **1 p**

Nota: este suficient dacă s-au specificat o dată unitățile de măsură ale marimilor ce intervin în cerințele subiectelor.

- Să se scrie numerele de oxidare pentru fiecare specie cu brom.
- Care specie joacă rolul de specie Ox și care de specie Red?
- Să se scrie reacția de electrod.
- Să se scrie expresia ecuației Nernst.
- La pH=1 potențialul reversibil de electrod este $E_{\text{rev},1} = 1,364 \text{ V}$, să se calculeze $E_{\text{rev},2}$ dacă concentrația protonului este de 10 ori mai mică.
- Să se spună la ce pH este mai oxidant cuplul redox de mai sus, la pH=2 sau la pH=1?

BAREM LICENTA SEPTEMBRIE 2020 CHIMIE

STRUCTURA MOLECULARA

0,5 p oficiu

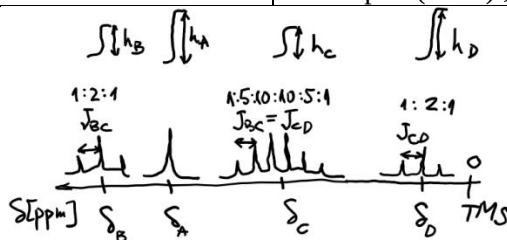
1,5 p determinarea numărului de semnale RMN, a poziției lor relative (valori ale deplasărilor chimice) și a intensității lor.

1,5 p determinarea numărului de linii și a raportului de intensități al liniilor dintr-un semnal, constantă de cuplaj.

1,5 p simularea spectrului (cu scală, unități de măsură, referință), atribuirea semnalelor.

Exemplu de rezolvare

Formula structurală și grupările de protoni echivalenți	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^A \text{CCH}_2^B \text{CH}_2^C \text{CH}_3^D \\ \\ \text{O} \end{array}$
Numărul de grupări de protoni echivalenți=numărul de semnale RMN	4, notate A, B, C, D
Poziția relativă a semnalului în spectru (deplasare chimică, ppm)	$\delta_D < \delta_C < \delta_A < \delta_B$ Grupările cu caracter atrăgător de electroni determină creșterea deplasării chimice a protonilor din vecinătate.
Intensitatea semnalelor=înălțimea curbei integrale, proporțională cu numărul de protoni care dau semnalul	$h_D:h_C:h_A:h_B=3:2:3:2$
n+1 linii pentru cuplaj cu n protoni echivalenți la distanța de 3 legături ch.; raport de intensități-triunghiul lui Pascal)	D= triplet (1:2:1); constantă de cuplaj J_{CD} . C = sextet (1:5:10:10:5:1); $J_{CD}=J_{BC}$. A = singlet; B = triplet (1:2:1) ; J_{BC} .



Spectru RMN (se punctează: linii echidistante, distanța dintre linii egală cu constanta de cuplaj, deplasarea chimică la mijlocul semnalului):

ELECTROCHIMIE

Barem: Oficiu: 0,5 Subiect: a) 2*0,25; b) 2*0,25; c) 0.5; d) 1; e) 1; f) 1

Total: 5 p

Rezolvare:

a. Br are +5 în BrO_3^- și -1 în Br^- .

b. Ox este BrO_3^- , iar Red este Br^- .

c. $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

d. $E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$ (sau în activități)

e. $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ înseamnă pH=2 iar $E_{\text{rev},2}$ calculat este 1.305 V.

f. La pH=1 cuplul este mai oxidant decât la pH=2.

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

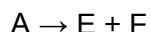
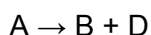
FACULTATEA DE CHIMIE

Examen de licență – sesiunea septembrie 2020

Specializarea CHIMIE

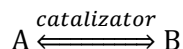
Disciplina: **Tehnologie Chimică**

a) În procesul de transformare a reactantului A în produsul dorit B au loc reacțiile chimice:

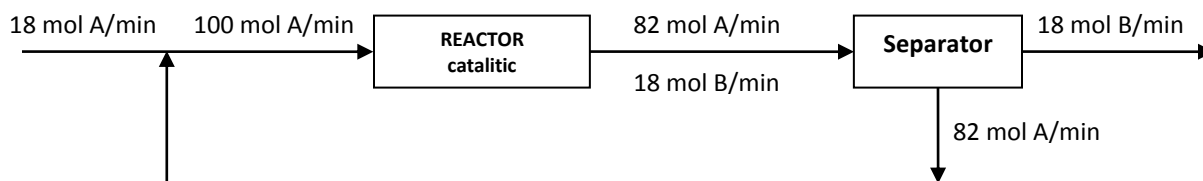


Cunoscând compoziția amestecului de reacție la ieșirea din reactor (% mol): b % B, e % E și a % A, să se definească și apoi să se calculeze în funcție de b , e și a , conversia reactantului A, selectivitatea și randamentul procesului.

b) Fie procesul catalitic cu recirculare bazat pe reacția chimică de echilibru



care este reprezentat în schema de mai jos:



Să se definească și apoi să se calculeze conversia la o singură trecere (*per pass*) și conversia globală a reactantului A. Știind că valoarea conversiei la echilibru pentru procesul dat este 20 %, să se definească și apoi să se calculeze conversia reală precum și eficiența catalizatorului utilizat.

REZOLVARE ȘI BAREM

a)

Conversia reactantului A se definește ca raport dintre cantitatea de reactant transformată în proces și cantitatea introdusă. 0,7 p

Selectivitatea procesului se definește ca fiind raportul dintre cantitatea de reactant A transformat în produsul dorit B și cantitatea totală de reactant A transformat în proces. 0,7 p

Randamentul se exprimă ca raport între cantitatea de reactant A transformat în produsul dorit B și cantitatea de reactant A introdusă în proces. Se poate calcula ca produs între conversie și selectivitate. 0,7 p

Pentru calculul performanțelor procesului, se consideră baza de calcul 100 mol amestec de reacție. Astfel, pe baza stoechiometriei reacțiilor implicate: 1 p

- cantitatea de reactant A transformat în produsul dorit B: b mol;
- cantitatea de reactant A transformat în reacția secundară: e mol;
- cantitatea totală de reactant A transformată în proces: $(b + e)$ mol;
- cantitatea de reactant A netransformat: a mol;
- cantitatea de reactant A alimentată în proces pentru a obține 100 mol amestec de reacție cu compoziția de mai sus: $(b + e + a)$ mol.

Astfel, pe baza definițiilor de mai sus:

$$\text{Conversie (\%)} = \frac{(b + e)}{(b + e + a)} \times 100 \quad 0,3 \text{ p}$$

$$\text{Selectivitate (\%)} = \frac{b}{(b + e)} \times 100 \quad 0,3 \text{ p}$$

$$\text{Randament (\%)} = \frac{b}{(b + e + a)} \times 100 \quad 0,3 \text{ p}$$

sau

$$\text{Randament (\%)} = \frac{\text{Conversie (\%)} \times \text{Selectivitate (\%)}}{100} = \frac{b}{(b + e + a)} \times 100$$

b) Definiții:

Conversie per pass (%)

$$= \frac{\text{Reactant intrat în reactor} - \text{Reactant iese din reactor}}{\text{Reactant intrat în reactor}} \times 100 \quad 0,7 \text{ p}$$

$$\text{Conversie globală (\%)} = \frac{\text{Reactant intrat în proces} - \text{Reactant iese din proces}}{\text{Reactant intrat în proces}} \times 100 \quad 0,7 \text{ p}$$

Înlocuind cantitățile corespunzătoare în relațiile de mai sus, se obține:

$$\text{Conversie per pass (\%)} = \frac{100 \text{ mol} - 82 \text{ mol}}{100 \text{ mol}} \times 100 = 18\% \quad 0,3 \text{ p}$$

$$\text{Conversie globală (\%)} = \frac{18 \text{ mol} - 0 \text{ mol}}{18 \text{ mol}} \times 100 = 100\% \quad 0,3 \text{ p}$$

Conversia reală este specifică proceselor reversibile și se definește ca raport între cantitatea de reactant transformată în condițiile date și cantitatea de reactant care s-ar transforma dacă s-ar atinge echilibrul. 0,7 p

Conversia la echilibru reprezintă raportul dintre cantitatea de reactant transformată la echilibru și cantitatea de reactant introdusă în proces. Deci, dacă s-ar atinge conversia de echilibru (20 %), atunci cantitatea de reactant transformată în reactor ar fi 20 mol. 1 p

Ca urmare,

$$\text{Conversia reală (\%)} = \frac{18}{20} \times 100 = 90\% \quad 0,3 \text{ p}$$

Conversia reală este o măsură a eficienței catalizatorului în reacții reversibile: arată cât de mult grăbește catalizatorul atingerea stării de echilibru în condițiile date. 1 p

În acest caz, atingându-se doar 90 % din conversia la echilibru, eficiența catalizatorului este de 90 %.

Din oficiu 1 p
