

Chimie anorganică

Subiectul 1. (1 p)

Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care justifică următoarele afirmații:

- a) Superoxidul de potasiu este utilizat pentru a obține cantități mici de O_2 necesar în submarine, în nave spațiale și în aparatele de protecție respiratorie pentru pompieri și salvatorii minieri.
- b) Prin încălzirea azotatului de amoniu la 180-250 °C se obține un gaz netoxic, numit ”gaz ilarant”.

Subiectul 2. (2 p)

- a) Scrieți ecuațiile chimice ale reacțiilor care au loc între acidul fosforic și hidroxidul de sodiu și denumiți produșii de reacție.
- b) Precizați care dintre produșii reacțiilor care au loc între acidul fosforic și hidroxidul de sodiu există în corpul uman și care este rolul acestora în corpul uman.

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!

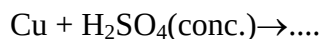
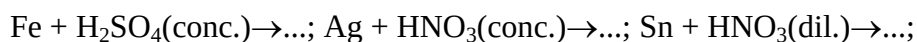


$$\varepsilon^0 Fe^{2+}(aq)/Fe(s) = - 0,440 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0 Cu^{2+}aq/Cu(s) = + 0,340 \text{ V}$$

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) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ și $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (en este etilendiamina iar ox este anionul oxalat, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
 b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ și $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

Explicați care compus din fiecare pereche este mai stabil.

Se dau tabelele cu acizi și baze tari și slabe.

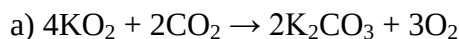
Acceptori de clasă a (acizi tari)	Regiunea de limită	Acceptori de clasă b (acizi slabi)
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+ , Cs^+), Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}), Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , 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

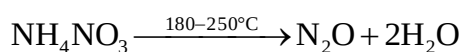
Chimie anorganică

Barem corectare

Subiectul 1. (1 p)



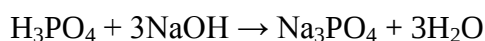
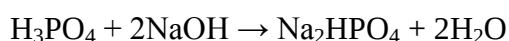
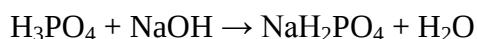
b) ”gaz ilariant”: monoxid de diazot (protoxid de azot), N_2O



0,5 p × 2 = 1 p

Subiectul 2. (2 p)

a) Ecuațiile chimice ale reacțiilor care au loc între acidul fosforic și hidroxidul de sodiu:



Denumirile produșilor de reacție:

NaH_2PO_4 dihidrogenofosfat de sodiu

Na_2HPO_4 hidrogenofosfat de sodiu

Na_3PO_4 fosfat de sodiu

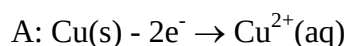
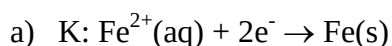
3 × 0,5 p = 1,5 p

b) NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4

NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4 , alături de bicarbonați, contribuie la menținerea unei concentrații constante a ionilor de hidrogen din sânge ($\text{pH} = 7,4$).

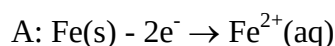
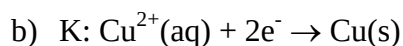
0,5 p

Subiectul 3. (1 p)



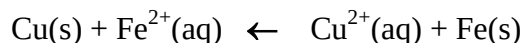
$$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}, E = -0,440 \text{ V} - 0,340 \text{ V} = -0,780 \text{ V}, E < 0$$

Reacția nu are loc de la stânga la dreapta.



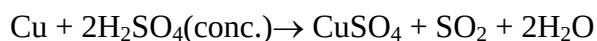
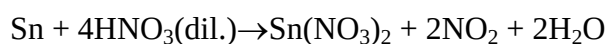
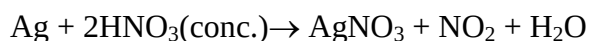
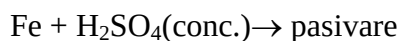
$E = E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}, E = +0,340 \text{ V} + 0,440 \text{ V} = +0,780 \text{ V}, E > 0.$

Reacția se desfășoară de la dreapta la stânga.

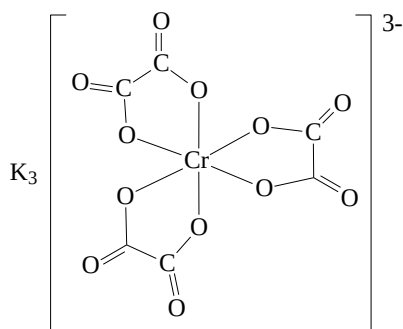
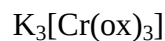
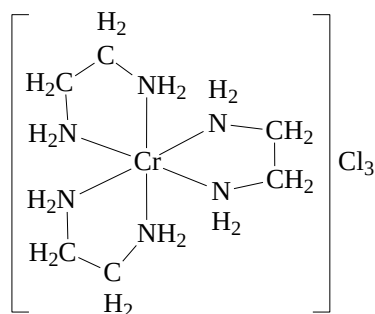


Subiectul 4. (2 p - 0,4 p/reacție)

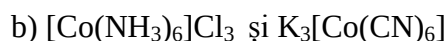
Cunoscând reactivitatea metalelor față de hidracizi și oxoacizi, față de acizii diluați și acizii concentrați, scrieți produșii următoarelor reacții chimice:



Subiectul 5. 3p



Cele trei cicluri chelate pentaatomice prezente în fiecare dintre aceste specii au atomi donori diferiți: (N – N) și respectiv (O – O). Se cunoaște că stabilitatea combinațiilor cu cicluri chelate și cu atomi donori diferiți crește în ordinea (O – O) < (N – N). Cel mai stabil compus este deci $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$. (1,5 p)

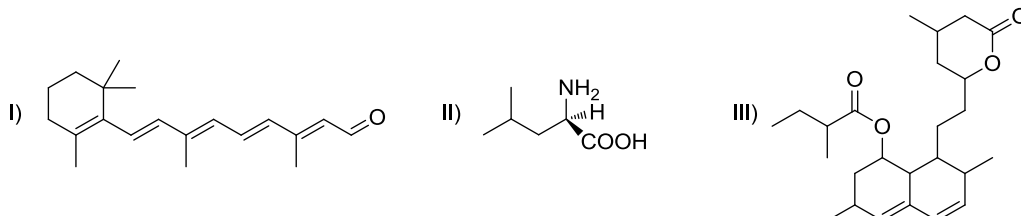


Deoarece ionul de cobalt (III) este un acid tare (acceptor de clasă a), conform regulii lui Pearson, va prefera o bază tare (donor de clasă a). Ionul cianură, CN^- , este o bază slabă iar amoniacul, NH_3 , este o bază tare. Cel mai stabil compus este $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. (1,5 p)

Examen de licență – Sesiunea Septembrie 2020

Chimie organică - Varianta 1

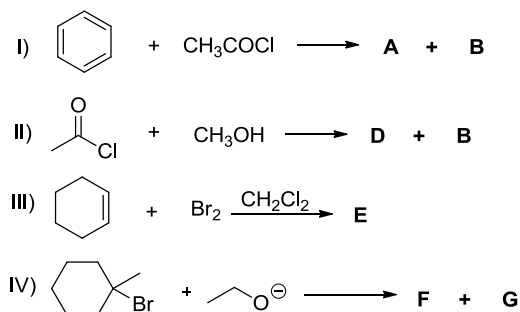
1. (3p) Se dau următoarele structuri:



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

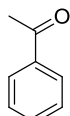
✓ **0,5 puncte** - configurație *R*

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

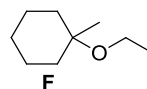


E

1,2-dibromociclohexan



B



G

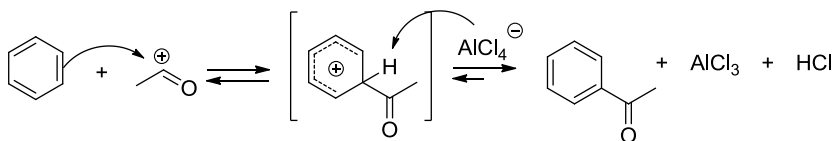
b) **1 punct** - I) SE; II) S_NAc; III) AE; IV) S_N1

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**

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

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

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

$$4$$

$$4$$

$$1$$

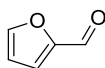
$$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_n$$

$$n = 68/68 = 1$$

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



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

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

$$\varepsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0,525}{0,035 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$
 0,5 p
 b) $\text{masa } A \text{ (mg)} = nr \text{ mmoli} \cdot M_A \text{ (mg/mmol)} = (25 \text{ mL} \cdot 0,025 \text{ M} + 0,25 \text{ mL} \cdot 1 \text{ M}) \cdot 10^{-3} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0,875 \text{ mmoli} \cdot 120 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 0,105 \text{ mg specie } A$ 1 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.

$$A_f = \frac{A}{2} = \frac{0,525}{2} = 0,2625$$
 0,5 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) $E_{\text{cel}} = E_{\text{sticlă}} - E_{\text{calomel}} = E_{\text{sticlă}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - E_{\text{calomel}}; -0,425 = 0,358 - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,336;$
 $\text{pH} = 7,58$ 1 p
 c) $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ M}.$ 0,5 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.

LICENTA SEPTEMBRIE 2020 CHIMIE FARMACEUTICA

CHIMIA COLOIZILOR SI INTERFETELOR

1. Ce este o emulsie?
2. Enumerati principalele clase de emulgatori.
3. Care dintre urmatoarele substante stabilizeaza o emulsie de tip U/A formata din ulei de rapita si apă? Explicați de ce.
 - a) toluen
 - b) dodecil sulfat de sodiu (HLB =40)
 - c) alcool etilic
 - d) sorbitan monooleat -Span 80 (HLB= 4,3)

CINETICA

Un medicament are un volum de distributie de 125 L si o constanta de eliminare de 0.15 h^{-1} . Unui pacient i se administreaza o doza de 25 mg intravenos. Calculati:

- a. aria mariginita de curba concentratie plasmatica in functie de timp,
- b. timpul de injumatatire, .
- c. concentratia plasmatica initiala
- d. clearance-ul.

BAREM LICENTA SEPTEMBRIE 2020

CHIMIE FARMACEUTICA BAREM CHIMIA COLOIZILOR SI INTERFETELOR

0,5p din oficiu

Subiectul 1	1p
Subiectul 2	1p
Subiectul 3	2.5 p

Rezolvari:

Raspuns 1: Un sistem coloidal liofob (0,2 p) alcatuit din doua lichide nemiscibile (0,6 p) dintre care unul este in stare dispersata (0,2 p)

Raspuns 2: Surfactanti (0,25 p), Polimeri (0,25p), Electroliti (0,25 p), Particule solide (0,25p).

Raspuns 3: b (1p). Conform regulii Bancroft, lichidul care dizolva sau umecteaza emulgatorul devine mediu de dispersie, iar celalalt lichid devine faza dispersata.

Pentru a forma o emulsie U/A este necesar un emulgator care sa se dizolve in apa; DSS cu HLB = 40 este solubil in apa si poate stabiliza emlsia ulei de rapita/apa. (1,5 p)

CINETICĂ CHIMICĂ

oficiu	0.5p
a) $CL = k_{el}V_d = \frac{DOZA}{AUC} \rightarrow AUC = \frac{DOZA}{k_{el}V_d} = \frac{25 \text{ mg}}{0.15 \frac{1}{h} 125L} = 1.33 \text{ mg h/L}$	1p
b) $t_{1/2} = \ln 2 / k = \frac{0.693}{0.15} = 4.62 \text{ h}$	1.5p
c) $C_p^0 = \frac{DOZA}{V_d} = \frac{25 \text{ mg}}{125 L} = 0.2 \text{ mg/L}$	1p
d) $CL = k_{el}V_d = 0.15 \frac{1}{h} 125L = 18.75 \frac{L}{h}$	1p

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

Facultatea de Chimie

Departamentul de Chimie Organică, Biochimie și Cataliză

Examen de licență – Sesiunea Septembrie 2020

Subiect Biochimie_V1

Subiect

- a). Nivelele de organizare în structura unei proteine (enumerarea nivelelor de organizare, tipurile de legături caracteristice acestora, aspecte specifice nivelului de organizare primar). (4,0 punct)
- b). Să se indice două modele distincte de tip structura repetitivă care apar în cadrul structurii secundare a unei proteine. (1,0 punct)
- c). În ce constă procesul de denaturare a proteinelor? (2,0 puncte)
- d). Să se indice patru factori (condițiile experimentale) care pot influența procesul de denaturare a unei proteine? (2,0 puncte)

Oficiu 1,0 punct

a).	structura (I) primară, (II) secundară, (III) terțiară, (IV) cuaternară	1.00 punct
	(I) legătură peptidică (covalentă)	0.60 puncte
	(II) interacție fizică - punte de hidrogen (legatura de hidrogen)	0.60 puncte
	(III, IV) interacții fizice (punte de hidrogen, electrostatice, van der Waals, hidrofobe, punte S-S)	0.80 punct

(I) legătura C-N din structura peptidică cu caracter de legătură dublă (argumente - lungimea legăturii și izomerie cis-trans)	0.25 puncte
secvența unică de amino acizi – structură primară	0.25 puncte
structura primară impune structura secundară, terțiară și cuaternară	0.25 puncte
asigură forma și proprietățile proteinelor	0.25 puncte

- b). α -helix (0.50 punct)
- β -sheet (structură pliată) (0.50 punct)

- c). Pierdere/deteriorarea structurii tridimensionale a proteinei sub acțiunea unor factori externi.
(1 punct)

Sunt afectate nivelele de organizare secundar, terțiar și eventual cuaternar (în cazul în care exista). (0.25 puncte)

Are ca efect modificarea proprietăților biochimice ale moleculei proteice. (0.25 puncte)

Procesul poate fi reversibil dacă proteina își poate relua structura tridimensională în urma încetării acțiunii factorului extern generator. (0.25 puncte)

Proces ireversibil în cazul în care proteina nu își poate relua structura tridimensională în urma încetării acțiunii factorului extern. (0.25 puncte)

- | | | |
|-----|-------------------------------|---------------|
| d). | temperatura | (0.50 puncte) |
| | prezența unui solvent organic | (0.50 puncte) |
| | pH-ul | (0.50 puncte) |
| | prezența unui detergent | (0.50 puncte) |