

CHIMIE ANALITICĂ

ADMITERE MASTER

IULIE 2018

Pentru patru substanțe, notate cu **A**, **B**, **C** și **D** se cunosc constantele de distribuție K_d între apă și cloroform: $K_d(\mathbf{A}) = 0,5$; $K_d(\mathbf{B}) = 200$; $K_d(\mathbf{C}) = 20$; $K_d(\mathbf{D}) = 0,01$.

1. Pe baza valorilor K_d de mai sus, să se precizeze caracterul hidrofob sau hidrofil pentru fiecare dintre compușii notați cu **A**, **B**, **C** și **D**; (2 pct)
2. Cunoscând volumul stratului apos egal cu V_{aq} (mL) și volumul stratului de cloroform egal cu V_{org} (mL), să se deducă expresia generală ce descrie dependența randamentului de extracție în cloroform (η_{extr}), în funcție de volumele celor două faze (V_{aq} și V_{org}) și K_d al substanței ce participă la procesul de distribuție apă/cloroform (de ex. **A**); (4 pct)
3. Dacă $V_{aq} = 5$ mL, $V_{org} = 10$ mL, iar valorile K_d sunt date mai sus, să se calculeze valorile procentuale pentru randamentele de extracție ($\eta_{extr}\%$) ale celor patru substanțe **A**, **B**, **C** și **D** de mai sus; (1 pct)
4. Dacă substanța **A** este un acid R-COOH ce are constanta de aciditate $K_a = 10^{-6}$, să se scrie doar echilibrele care au loc în procesul de distribuție apă/cloroform și expresiile constantelor respective de echilibru. (1 pct)
5. Dacă substanța **D** este o bază alifatică R-NH₂ ce are constanta de bazicitate $K_b = 10^{-7}$, să se scrie doar echilibrele care au loc în procesul de distribuție apă/cloroform și expresiile constantelor respective de echilibru. (1 pct)

1 pct oficiu

Obs: este obligatoriu:

- folosirea notațiilor date în text în rezolvarea subiectelor;
- explicitarea tuturor termenilor utilizați.

Rezolvare și Barem:

1. $K_d(\mathbf{A}) < 1$; **A** – hidrofil: are afinitate mai mică față de cloroform comparativ cu apa; **0,50 pct**

$K_d(\mathbf{B}) > 1$; **B** – hidrofob: are afinitate mai mare față de cloroform comparativ cu apa; **0,50 pct**

$K_d(\mathbf{C}) > 1$; **C** – hidrofob: are afinitate mai mare față de cloroform comparativ cu apa; **0,50 pct**

$K_d(\mathbf{A}) < 1$; **D** – hidrofil: are afinitate mai mică față de cloroform comparativ cu apa; **0,50 pct**

2. Prin definiție, pentru substanța A: $\eta_{\text{extr}} = \frac{n_{\text{org}}(\mathbf{A})}{n_{\text{org}}(\mathbf{A}) + n_{\text{aq}}(\mathbf{A})}$ **1 pct**

În care:

$n_{\text{org}}(\mathbf{A})$ – cantitatea în moli din substanța A, la echilibru, în faza organică;

$n_{\text{aq}}(\mathbf{A})$ – cantitatea în moli din substanța A, la echilibru, în faza apoasă;

Constanta de distribuție are expresia:

$$K_d = \frac{[\mathbf{A}]_{\text{org}}}{[\mathbf{A}]_{\text{aq}}} \quad \mathbf{1 \text{ pct}}$$

$[\mathbf{A}]_{\text{org}}$ – concentrația la echilibru în faza organică;

$[\mathbf{A}]_{\text{aq}}$ – concentrația la echilibru în faza apoasă;

În care: $[\mathbf{A}]_{\text{org}} = \frac{n_{\text{org}}(\mathbf{A})}{V_{\text{org}}}$ $[\mathbf{A}]_{\text{aq}} = \frac{n_{\text{aq}}(\mathbf{A})}{V_{\text{aq}}}$

Ținând cont de expresiile de mai sus, se va obține următoarea expresie: **1 pct**

$$\eta_{\text{extr}} = \frac{[\mathbf{A}]_{\text{org}} V_{\text{org}}}{[\mathbf{A}]_{\text{org}} V_{\text{org}} + [\mathbf{A}]_{\text{aq}} V_{\text{aq}}}$$

Utilizând formulă K_d de mai sus (adică $[\mathbf{A}]_{\text{org}} = [\mathbf{A}]_{\text{aq}} K_d$), va rezulta expresia:

$$\eta_{\text{extr}} = \frac{K_d V_{\text{org}}}{K_d V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \quad \mathbf{1 \text{ pct}}$$

3. **A:** $\eta_{\text{extr}} = 50\%$ **0,25 pct**

B: $\eta_{\text{extr}} = 99,75\% \cong 100\%$ **0,25 pct**

C: $\eta_{\text{extr}} = 97,56\%$ **0,25 pct**

D: $\eta_{\text{extr}} = 1,96\% \cong 2\%$ **0,25 pct**

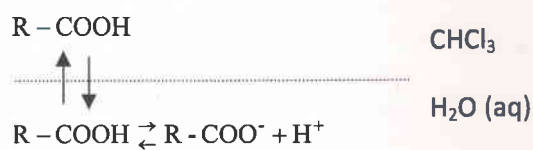
4. $(R-COOH)_{aq} \rightleftharpoons (R-COOH)_o$ 0,25 pct

$$K_d = \frac{[R-COOH]_o}{[R-COOH]_{aq}}$$
 0,25 pct

$R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$ 0,25 pct

$$K_a = \frac{[R-COO^-]_{aq}[H^+]_{aq}}{[R-COOH]_{aq}}$$
 0,25 pct

Sau reprezentarea:



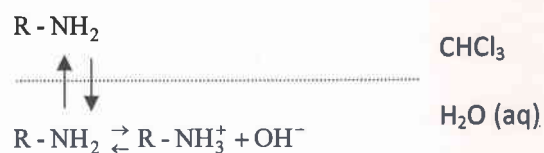
5. $(R-NH_2)_{aq} \rightleftharpoons (R-NH_2)_o$ 0,25 pct

$$K_d = \frac{[R-NH_2]_o}{[R-NH_2]_{aq}}$$
 0,25 pct

$R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$ 0,25 pct

$$K_b = \frac{[R-NH_3^+]_{aq}[OH^-]_{aq}}{[R-NH_2]_{aq}}$$
 0,25 pct

Sau reprezentarea:



1 pct din oficiu

TOTAL: 10 pct

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA DE CHIMIE

Bd. REGINA ELISABETA 4-12,
SECT. 3, BUCUREȘTI – 030018
ROMÂNIA

TEL./FAX. +40-21- 315.92.49

<http://www.chimie.unibuc.ro>

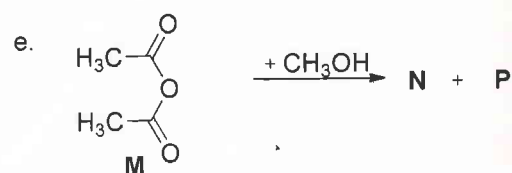
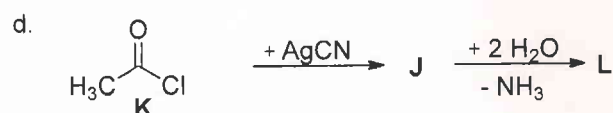
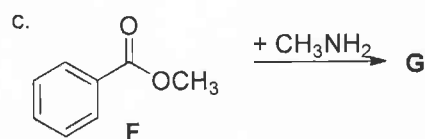
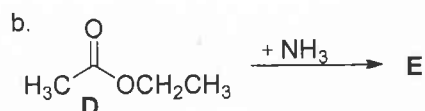
Admitere

Subiecte iulie 2018

Varianta 1

Chimie Organică

1. (7,5p) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și denumiți reactanții și produșii principali de reacție notați cu **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **K**, **L**, **M**, **N**, **P**.



2. (1,5p) Scrieți formulele de structură pentru:

a. acid tereftalic; b. anhidridă succinică; c. ftalimidă; d. acid crotonic (acid 2-(*E*)-butenoic); e. *N,N*-dimetilformamidă.

Se acordă 1p din oficiu.

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA DE CHIMIE

Bd. REGINA ELISABETA 4-12,
SECT. 3, BUCUREȘTI – 030018
ROMÂNIA

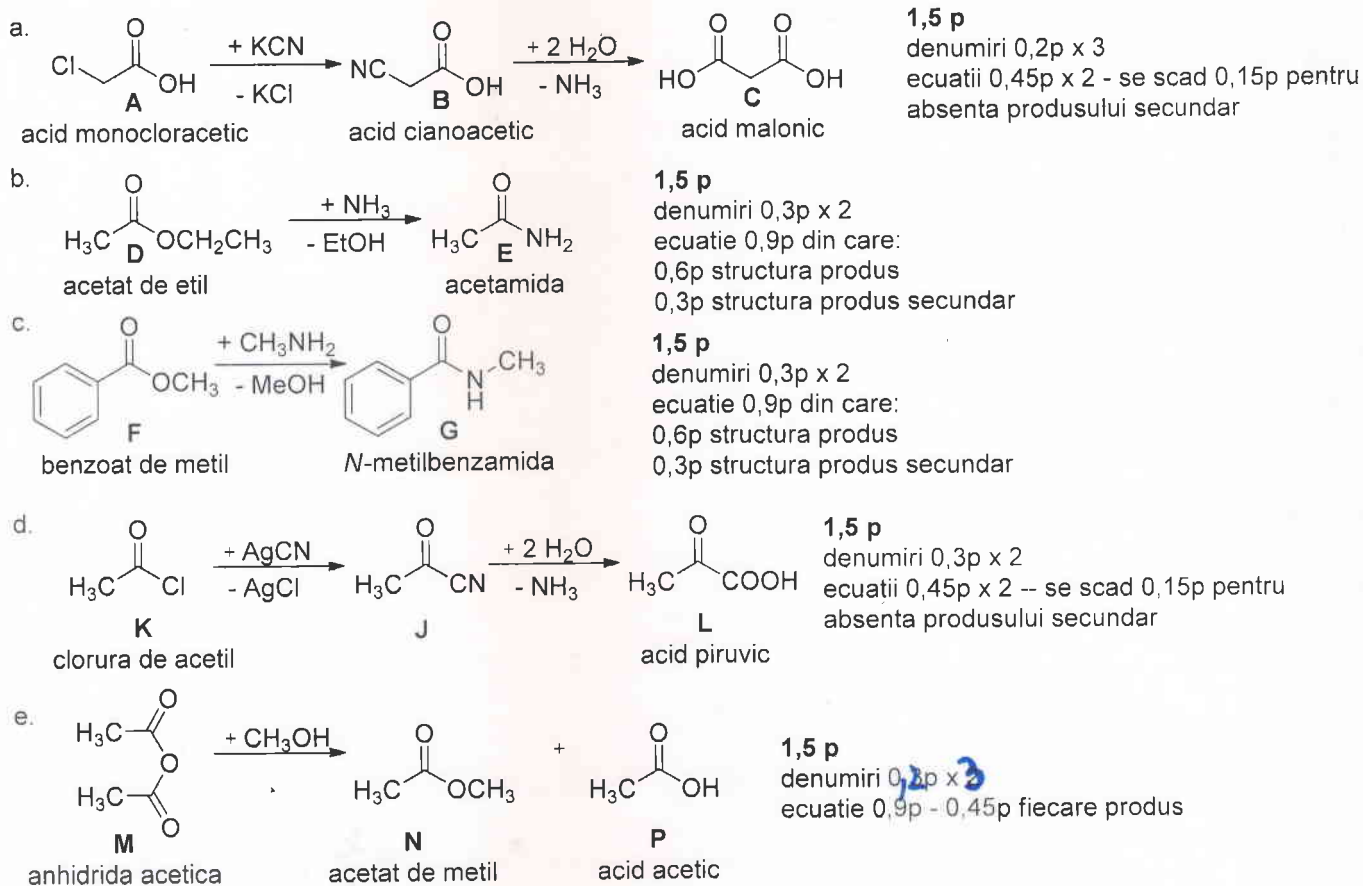
TEL./FAX. +40-21- 315.92.49
http://www.chimie.unibuc.ro

Admitere

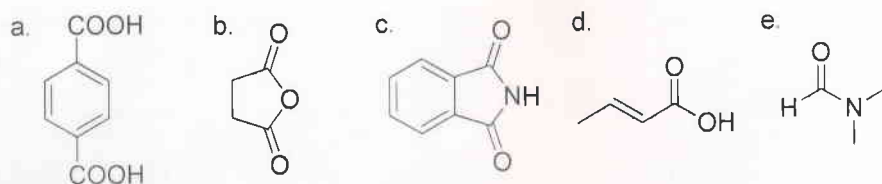
Admitere iulie 2018

Chimie Organică – Barem Varianta 1

1. Total 7,5p



2. Total 1,5p - fiecare structură corectă 0,3p



CHIMIE ANORGANICĂ

ADMITERE MASTER

IULIE 2018

Cunoscând variația stabilității stărilor de oxidare ale metalelor de tip d în grupe și perioade, răspundeți la următoarele întrebări :

1. Care sunt configurațiile electronice pentru următorii ioni :



2. Justificați în baza configurațiilor electronice, de ce ionul **Fe²⁺** are caracter reducător în timp ce ionul **Mn³⁺** are caracter oxidant.

3. Explicați, în baza enunțului general, de ce următoarele specii chimice se găsesc în cantitate semnificativă în scoarța terestră:

TiO₂ (Rutil, Brookit, Anatas), **V(S₂)₂** (Patronită), **FeCr₂O₄** (Cromit), **Fe₃O₄** (Magnetit).

4. Starea de oxidare maximă pentru mangan există numai în săruri de tipul **[MnO₄]⁻**, acestea obținându-se prin oxidarea compușilor de **Mn²⁺** în prezența oxidanților puternici **S₂O₈²⁻/OH⁻**, respectiv **PbO₂/H⁺**.

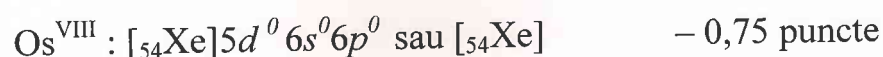
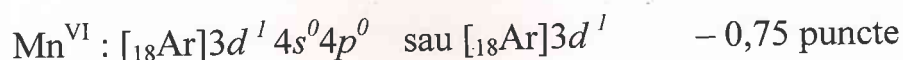
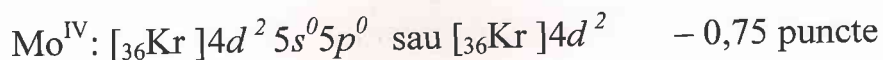
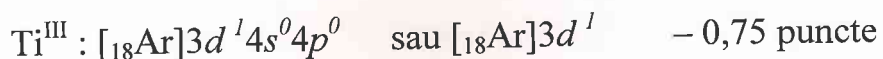
Pentru omologii manganului, tehneci și reniu, sunt stabili acizii **HTcO₄** și **HReO₄** care se obțin prin reacția elementelor în stare metalică **Tc**, respectiv **Re** cu **HNO₃** concentrat la cald. Cum explicați diferența de comportare a celor 3 metale?

Se dau: $Z_{Ti} = 22$; $Z_{Mo} = 42$; $Z_{Mn} = 25$, $Z_{Os} = 76$; $Z_{Fe} = 26$

Barem de corectare :

Oficiu – 1 punct

1. 3 puncte



2. 2 puncte

Ionul Fe^{2+} cu configurația $[_{18}\text{Ar}]3d^6 4s^0 4p^0$ cedează un electron și trece în ionul Fe^{3+} cu configurația $[_{18}\text{Ar}]3d^5 4s^0 4p^0$, mult mai stabilă având nivelul d semiocupat – 1 punct

Ionul Mn^{3+} cu configurația $[_{18}\text{Ar}]3d^4 4s^0 4p^0$ acceptă un electron și trece în ionul Mn^{2+} , cu configurația $[_{18}\text{Ar}]3d^5 4s^0 4p^0$ mult mai stabilă având nivelul d semiocupat - 1 punct

3. 2 puncte

Stabilitatea stării de oxidare maximă (IV) pentru titan; – 0,5 puncte

Stabilitatea mare a stării de oxidare (IV) la vanadiu; – 0,5 puncte

Stabilitatea mare a stării de oxidare (III) la crom; – 0,5 puncte

Stabilități egale pentru stările de oxidare (II) și (III) la fier în stare solidă. – 0,5 puncte

4. 2 puncte

Coborând în grupă crește stabilitatea stărilor de oxidare înalte astfel atingerea stării de oxidare maxime se realizează din ce în ce mai ușor. (1 punct)
Condițiile de reacție, respectiv puterea oxidantă a agenților de oxidare, reflectă creșterea stabilității stării de oxidare maximă în grupă. (1 punct)