

Ammissione al dottorato in Scienze Chimiche 2014

COPIA UFFICIALE DEL TESTO DELLA PROVA SCRITTA

CHIMICA FISICA: compito C

- 1) Dare la definizione di Quantità intensiva e di Quantità estensiva di un sistema e indicare almeno tre esempi di ognuna.
- 2) Definire la capacità termica a pressione costante e indicarne le unità di misura. Dimostrare la relazione fra C_p e C_v per i gas perfetti.
- 3) In una trasformazione isoterma, indicare il valore di ΔU e ΔH per un gas perfetto.
- 4) Indicare qual'è l'energia disponibile e quella indisponibile in un ciclo di Carnot, ricorrendo ai diagrammi T-S.
- 5) Scrivere la relazione tra funzione di Gibbs e f.e.m. in cella elettrochimica reversibile e dedurre l'equazione di Nernst.
- 6) Scrivere le due equazioni di Faraday per una cella elettrochimica.
- 7) La temperatura di una reazione di cui l'Energia di attivazione è 19 kJ mol^{-1} viene aumentata da 300 K a 310 K. Calcolare di quanto aumenta la costante di velocità, in corrispondenza all'aumento di temperatura dato.
- 8) Descrivere schematicamente il diagramma di fase di un sistema ad un solo componente. Spiegare l'applicazione della legge di Clausius-Clapeyron.
- 9) Illustrare come si produce l'effetto fotoelettrico con luce monocromatica. Calcolare la massima lunghezza d'onda della radiazione incidente sul materiale (di funzione lavoro pari a 5.5 eV) capace di produrre fotoelettroni. ($h=6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $1 \text{ eV}=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $m_e=9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)

Chimica analitica C

- 1) Indicare le equazioni necessarie per calcolare il pH e le concentrazioni ioniche delle specie all'equilibrio di una soluzione acquosa di acido solforico ca. 0,1M (K_{a2} , T e I noti). Discutere brevemente la validità delle approssimazioni effettuate.
- 2) Disegnare il diagramma logaritmico di HCN ($C_a = 0,01$ M; $pK_{a_{HCN}}=10$). Indicare sul grafico quale punto corrisponde al pH spontaneo di una soluzione di NaCN 0.01 M e indicare come si possono stimare graficamente le concentrazioni all'equilibrio delle specie in soluzione.
- 3) Un catione M^+ forma con gli anioni A^- e B^- due sali poco solubili aventi $K_{ps_{MA}} = 3 \cdot 10^{-9}$ e $K_{ps_{MB}} = 1 \cdot 10^{-9}$. Come si calcola la concentrazione ionica delle specie all'equilibrio se le costanti di idrolisi sono trascurabili? Come si dovrebbe procedere se le costanti di idrolisi non fossero trascurabili?
- 4) Pretrattamento del campione per l'analisi gas-cromatografica di composti in matrici solide e controllo del qualità del dato.
- 5) Deviazioni dalla linearità di risposta in cromatografia
- 6) Come può essere effettuata l'analisi quantitativa dell'acqua in due campioni solidi contenenti rispettivamente ca. 3g e ca. 300 μ g di H_2O ?
- 7) Come varia l'errore relativo di una titolazione di un acido debole con una base forte in funzione della concentrazione dei reagenti e delle costanti di acidità?
- 8) Come si possono determinare la durezza calcica e totale di un acqua?
- 9) Discutere con l'aiuto della rappresentazione grafica le variazioni della capacità tampone nel corso della titolazione di un acido debole monoprotico ($pK_a = 4$) con una base forte.

Chimica Generale ed Inorganica - C

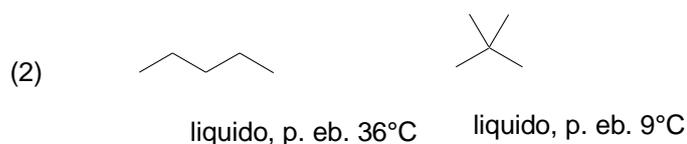
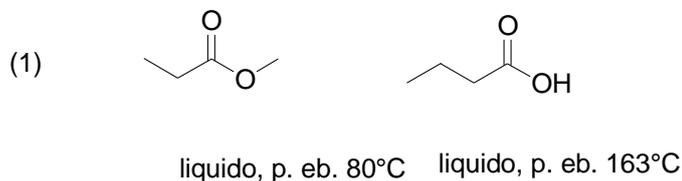
1. Andamento periodico dell'elettronegatività. Commentare.
2. La sintesi industriale dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch) viene condotta alla temperatura di circa 500 °C e alla pressione di circa 250 atm. Motivare la scelta di tali parametri.
3. In soluzione fortemente acida l'acqua ossigenata riduce lo ione permanganato a ione Mn(II). Scrivere la reazione chimica.
4. Si abbiano, alla stessa temperatura, le soluzioni acquose di pari concentrazione analitica dei seguenti soluti: nitrato di calcio, cloruro di potassio, fosfato di sodio, ammoniaca. Argomentando la risposta, si dispongano le soluzioni in ordine crescente di pressione osmotica.
5. Breve descrizione della teoria del campo cristallino applicata ad un complesso quadrato planare.
6. Si illustri la struttura geometrica ed elettronica di HNO₂ e HNO₃ utilizzando il metodo di Lewis ed il modello VSEPR.
7. Disporre in ordine di acidità crescente gli ossiacidi del cloro, spiegando brevemente.
8. Discutere brevemente il legame idrogeno con esempi.
9. Descrivere quali sono i fattori che influenzano la separazione Δ_o nei complessi ottaedrici.

CHIMICA INDUSTRIALE C

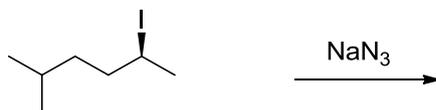
- 1)Principali macromolecole biologiche di interesse applicativo**
- 2)Gradi di libertà conformazionali e conformazioni possibili di una macromolecola**
- 3)Temperatura di transizione vetrosa di un polimero**
- 4)Vantaggi principali delle energie rinnovabili**
- 5)Come funziona una cella a combustibile?**
- 6) Attività e selettività dei catalizzatori chimici**
- 7)Bioreattore industriale : caratteristiche principali**
- 8) La cellulosa vegetale : struttura, principali applicazioni industriali**
- 9) I polisaccaridi da fonti microbiche: quali vantaggi?**

CHIMICA ORGANICA Prova C

Spiegare le differenze nelle proprietà fisiche indicate tra parentesi tra i composti in ciascuna delle seguenti coppie di isomeri:

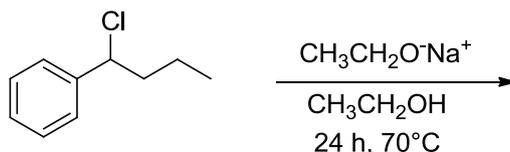


2. Quali sono le conformazioni possibili per l'1-*tert*-butil-2-metilcicloesano *cis*? Quale è la più stabile e perché?
3. Un solvente polare protico è più indicato in una sostituzione nucleofila di tipo unimolecolare (S_N1) o bimolecolare (S_N2)? Spiegare i motivi della risposta.
4. Completare il seguente schema di sostituzione nucleofila bimolecolare S_N2 , specificando un solvente adatto, il prodotto ottenuto e la sua stereochimica

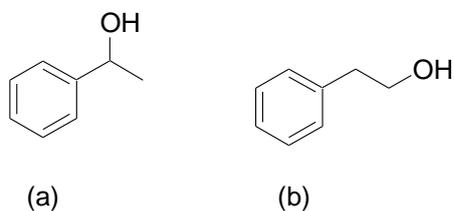


Se aumentiamo la concentrazione dell'azoturo di sodio nella miscela di reazione, quale effetto osserveremo e perché?

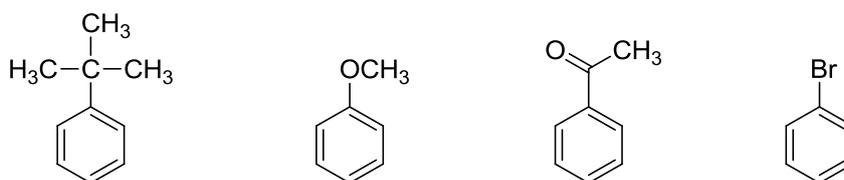
5. Trattando a caldo l'1-fenil-1-clorobutano con etossido di sodio in etanolo per diverse ore, si ottiene una miscela di prodotti. Specificare di quali prodotti si tratta e da quali cammini di reazione derivano.



6. L'1-feniletanolo (a) e il 2-feniletanolo (b) sono due isomeri che possono essere entrambi preparati a partire dallo stirene. Scrivere le equazioni di reazione relative alla formazione di ciascuno dei due prodotti, specificando reagenti e condizioni.



7. Mettere in ordine di reattività nella reazione di solfonazione i seguenti substrati:



Specificare le condizioni generali di tale reazione e indicare i prodotti ottenibili da ciascun substrato.

8. La fenilacetaldeide (PhCH_2CHO) viene tratta con metilmagnesio cloruro (CH_3MgCl). Scrivere l'equazione completa della reazione, specificando un solvente adatto, e opportune condizioni di reazione.
9. Sistemare in ordine di pK crescente (indicando anche approssimativamente i valori di pK) i seguenti composti (i pK sono riferiti agli idrogeni evidenziati con doppia sottolineatura):

