

LM in Scienze Chimiche

Guida alla preparazione per il test di ammissione

Lo studente deve fornire una breve risposta scritta a domande relative agli argomenti di base sottoelencati corredandola eventualmente di formule o schemi relativi a reazioni o meccanismi.

CHIMICA ORGANICA

Argomenti oggetto del test per la verifica delle conoscenze di base necessarie per il corso di Chimica Organica Avanzata (programmi di riferimento: Chimica Organica I mod.A e Chimica Organica II, Mod. A, CdL Chimica L27, Università degli Studi di Napoli Federico II):

- 1) Struttura e stereochimica dei composti del carbonio**
 - 1a) ibridazione, nomenclatura, gruppi funzionali (carbonile, alcheni, alchini)
 - 1b) analisi conformazionale alcani, cicloalcani
- 2) Reattività dei sistemi organici e dei gruppi funzionali**
 - 2a) alogenuri, alcheni, benzene, carbonili, derivati acidi carbossilici, ammine, diazonio, borani, composti organometallici
 - 2b) controllo cinetico e termodinamico
- 3) Proprietà delle molecole organiche**
 - 3a) acidità, basicità, elettrofilicità, nucleofilicità, concetto di hard e soft
 - 3b) aromaticità (regola di Huckel, orbitali molecolari, composti eteroaromatici-furano, pirrolo, tiofene, piridina)
- 4) Meccanismi delle reazioni organiche, con cinetica e stereochimica**
 - 4a) sostituzioni nucleofile alifatiche
 - 4b) sostituzioni elettrofile aromatiche, sostituzioni nucleofile aromatiche
 - 4c) addizioni agli alcheni, ai carbonili
 - 4d) sostituzioni nucleofile aciliche
 - 4e) trasposizioni (Hofmann, Bayer-Villiger, carbocationi)
 - 4f) reazioni pericicliche, orbitali di frontiera, equazione Klopman-Salem
- 5) Biomolecole: struttura e proprietà di amminoacidi, carboidrati semplici, lipidi**

Domande esemplificative del test:

- 1) Scrivere la struttura del furano e spiegare la sua reattività con gli alogeni
- 2) Che prodotto di forma per reazione del cicloesene con il Br₂?
- 3) Identificare il tipo di meccanismo che opera nella reazione di conversione del 1-bromo butano ad 1-butene con t-butilato.
- 4) Con quale meccanismo si converte il 2-metil-2-clorobutano a 2-metil-2-butanololo per riscaldamento in acqua/acetone?
- 5) A quale categoria di reazioni appartiene la reazione tra etene e butadiene a dare cicloesene?
- 6) Con quale ordine di velocità reagiranno in acido nitrico/acido solforico i seguenti composti: benzene, piridina, tiofene?
- 7) Quale delle due reazioni è favorita e perché: a) reazione di un estere con ammine primarie; b) reazione di un'ammido con alcoli?
- 8) Il ciclobutadiene è aromatico? Perché?
- 9) In che condizioni si deve operare per metilare il 2-metilcicloesano a dare 2,6-dimetilcicloesano?
- 10) Quale composto è il più nucleofilo? e quale è la base più forte? R-S⁻ o R-O⁻?

CHIMICA INORGANICA

Argomenti oggetto del test per la verifica delle conoscenze di base necessarie per il corso di Chimica dei Composti di Coordinazione (programmi di riferimento: Chimica Generale e Inorganica I e II, CdL Chimica L27, Università degli Studi di Napoli Federico II):

1) Formule chimiche, reazioni chimiche e calcoli stechiometrici

Formula empirica, formula molecolare, composizione, costituzione. Bilanciamento di reazioni chimiche, coefficienti stechiometrici, reagente in eccesso e reagente limitante.

2) Reazioni di ossido-riduzione

Concetto di numero di ossidazione. Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione. Potenziali di riduzione.

3) L'equilibrio chimico

Equilibri omogenei in fase gassosa. Quoziente di reazione, legge di azione di massa, costante di equilibrio.

4) Acidi e basi

Definizione di Brønsted e Lowry, acidi e basi coniugati. Definizione di Lewis. Forza degli acidi e delle basi. Acidi e basi in soluzione acquosa e definizione di pH. Costanti di acidità e basicità.

5) Struttura Elettronica degli Atomi

Concetto di orbitale atomico, numeri quantici. Atomi polielettronici, aufbau e configurazioni elettroniche.

6) Il Legame Chimico

- 6a) La teoria di Lewis: concetti fondamentali e rappresentazione delle strutture secondo Lewis. Legame ionico, legame covalente, elettronegatività, strutture di risonanza.
- 6b) Geometria molecolare e modello VSEPR.
- 6c) Teoria del legame di valenza: ibridazione, legami singoli e multipli.
- 6d) Teoria degli orbitali molecolari: molecole biatomiche omonucleari del II periodo, molecole biatomiche eteronucleari.
- 6e) Legame metallico

7) Forze tra atomi, ioni e molecole e stati di aggregazione della materia

Interazioni fra dipoli, forze di van der Waals, legame idrogeno. Gas, liquidi, solidi. Trasformazioni di fase. Diagrammi di stato.

8) Tavola periodica e proprietà periodiche

Proprietà chimiche e fisiche degli elementi in relazione alla loro posizione nella tavola periodica: dimensioni di atomi e ioni; energia di ionizzazione, affinità elettronica, elettronegatività.

9) Elementi del blocco d

Proprietà generali. Definizione di composto di coordinazione. Principi della teoria del campo cristallino.

Domande esemplificative del test:

- 1) Determinare la formula molecolare di un composto puro costituito da H 5.9% e O 94.0%. La massa molecolare del composto è 34.10 uma.
- 2) Calcolare quanto cloruro di calcio si forma per reazione di 20.01 g di HCl con 20.01 g di CaCO₃.
- 3) L'analisi di un composto organico ha dato i seguenti risultati: C = 55,8%, H = 7,03%, O = 37,2%. Un campione di 1,500 g viene vaporizzato, occupando un volume di 530 cm³ a 100°C e 0,97 atm. Calcolare la formula molecolare del composto.

- 4) Bilanciare la seguente reazione:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$
 Quale elemento si ossida e quale si riduce?
- 5) Bilanciare la seguente reazione, che ha luogo in ambiente basico:

$$\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
- 6) Indicare, dando una breve giustificazione, quali fra le seguenti sostanze sono in grado di reagire con l'ossigeno molecolare: P_4O_6 ; CO_2 Al_2O_3 e SO_2 . Scrivere e bilanciare le reazioni che hanno luogo.
- 7) Si consideri la seguente reazione all'equilibrio:

$$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$$
 Prevedere l'effetto di un aumento della pressione sulla composizione all'equilibrio, fornendone una breve spiegazione.
- 8) Prevedere l'effetto di un aumento della temperatura sulla composizione all'equilibrio della reazione di sintesi dell'ammoniaca (esotermica), fornendone una breve spiegazione.
- 9) Qual è il pH di una soluzione preparata aggiungendo 25 ml di NaCl 0.102 M a 25 ml di HCl 0.112 M?
- 10) Scrivere la configurazione elettronica dello stato fondamentale del Cu negli stati di ossidazione 0, +1, +2.
- 11) Scrivere le strutture di Lewis degli acidi ossigenati del cloro. Disporli in ordine di acidità crescente e motivare la scelta fatta.
- 12) Indicare quale dei seguenti composti è la base più forte in acqua, motivandone la scelta:
 P_4O_{10} B_2O_3 K_2O Cl_2O
- 13) Scrivere la struttura di Lewis della molecola CO_2 , indicando l'ibridazione degli atomi presenti e i valori degli angoli di legame. Indicare, inoltre, se la molecola è dotata di un momento di dipolo permanente, giustificando brevemente la risposta.
- 14) Scrivere la struttura di Lewis dello ione NO_3^-
- 15) Descrivere la geometria molecolare, secondo il modello VSEPR, delle molecole SO_2 e SO_3 .
- 16) Scrivere la struttura di Lewis delle molecole CH_4 , NH_3 e H_2O . Descrivere la loro geometria molecolare secondo il modello VSEPR, indicare l'angolo di legame, fornendo una breve spiegazione dei valori dati.
- 17) Descrivere perché la temperatura di fusione dei cloruri dei metalli alcalini decresce lungo il gruppo.
- 18) Alla pressione di 1 atm a temperatura di 25 °C, l'etano è un gas e l'etanolo è un liquido. Inoltre, l'etano è totalmente insolubile in acqua, mentre l'etanolo è solubile in acqua in tutti i rapporti. Fornire una spiegazione.
- 19) Descrivere il legame nella molecola del diborano B_2H_6
- 20) Qual è il numero di coordinazione di Au in $n \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]$

CHIMICA FISICA

Argomenti oggetto del test per la verifica delle conoscenze di base necessarie per il corso di Complementi di Chimica Fisica (programmi di riferimento: Chimica Fisica I mod. A-B e Chimica Fisica II, Mod. A-B, CdL Chimica L27, Università degli Studi di Napoli Federico II)

1) Principi della termodinamica d'equilibrio

- 1a) funzioni di stato
- 1b) criteri di equilibrio e di spontaneità di processi naturali
- 1c) entropia di processi tipici (transizione di fase, espansione di gas, riscaldamento, mescolamento)
- 1d) potenziale chimico in miscele (equilibrio fisico, equilibrio chimico)
- 1e) soluzioni reali

2) Quanto-meccanica

- 2a) principi della quanto-meccanica
- 2b) equazione di Schrödinger ed espressione degli autovalori in casi tipici (particella libera e nella scatola)
- 2c) struttura elettronica di atomi monoelettronici (autovalori di energia elettronica e momento angolare elettronico)
- 2d) modello dell'oscillatore armonico di molecola biatomica
- 2e) rotore rigido
- 2f) Principio variazionale
- 2g) Metodo Hartree-Fock

3) Termodinamica statistica

- 3a) distribuzione di Boltzmann
- 3b) funzione di ripartizione
- 3c) insieme canonico

Domande esemplificative del test:

- 1) Formulare l'enunciato del I principio della termodinamica.
- 2) Formulare l'enunciato del II principio della termodinamica.
- 3) Definire una funzione di stato.
- 4) Identificare le dimensioni della entropia molare.
- 5) Segno della variazione di entropia del sistema e dell'ambiente in processi di mescolamento di soluzioni ideali.
- 6) Quale delle seguenti grandezze fisiche è definita positiva: a) variazione di entropia; b) temperatura assoluta; c) lavoro elettrico; d) energia libera di reazione.
- 7) Definire le condizioni termodinamiche relative all'equilibrio osmotico in una soluzione ideale.
- 8) Quale delle seguenti miscele può essere considerata ragionevolmente ideale in tutto l'intervallo di composizione: a) esano-eptano ; b) acqua-NaCl; c) acqua-etanolo; d) acqua-acido acetico.
- 9) Descrivere la funzione d'onda per una particella libera in meccanica quantistica.
- 10) Descrivere le espressioni esatte relative ad energia elettronica e momento angolare elettronico (orbitale e di spin) per atomi monoelettronici.
- 11) Per l'oscillatore armonico identificare la proprietà vera: a) il potenziale di interazione è descritto da un'iperbole; b) gli autovalori dell'energia dell'oscillatore armonico sono equispaziati; c) prevede l'esistenza del fenomeno dissociativo tra atomi; d) è una buona approssimazione per oscillazioni di larga ampiezza.
- 12) Per il rotore rigido identificare la proprietà vera: a) gli autovalori dell'energia sono equispaziati; b) si applica a rotazioni durante le quali cambia il momento di inerzia;

- c) si applica quando si verificano distorsioni centrifughe; d) si applica a molecole che ruotano mantenendo distanze, angoli di legame ed angoli di torsione costanti.
- 13) Quale affermazione si può considerare vera relativamente alla distribuzione di Boltzmann: a) si applica a sistemi che evolvono verso l'equilibrio; b) definisce la distribuzione spaziale delle molecole nelle tre dimensioni; c) definisce la popolazione relativa degli stati energetici in sistemi a T costante; d) prevede che stati appartenenti allo stesso livello degenerare abbiano popolazioni diverse.
- 14) Quale dei seguenti valori è compatibile con la funzione di ripartizione: a) 1,3; b) -2; c) 0,5; d) 0.
- 15) Quale di queste espressioni termodinamiche è rigorosa e non dipende dal modello adottato: a) $pV = nRT$; b) $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T_{fus}$; c) $\Delta S_{mix} = -R \ln(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$; d) $w = -nRT \ln(V_2/V_1)$
- 16) Quale affermazione circa le bande vibro-rotazionali dell'HCl è vera: a) cadono nell'intervallo dell'ultravioletto; b) In assorbimento IR è permessa la transizione puramente vibrazionale; c) le bande rotazionali sono equispaziate a meno di piccoli effetti di distorsione centrifuga; d) l'H₂O non ha bande vibrorotazionali in assorbimento IR.
- 17) Quali elementi di simmetria ha la molecola dell'H₂O?
- 18) Quale caratteristica ha la rappresentazione totalsimmetrica?

Domande di matematica

- 19) Per quali valori di b il $\ln b = 0$?
- 20) Per quale valore di b il $\ln b$ è negativo?
- 21) Quale delle seguenti affermazioni è vera per la funzione coseno?
- 22) Quale proprietà dei quadrati delle funzioni seno e coseno è vera?

CHIMICA ANALITICA

Argomenti oggetto del test per la verifica delle conoscenze di base necessarie per il corso di Chimica Analitica Avanzata (programmi di riferimento: Chimica Analitica I mod. A e Chimica Analitica II, CdL Chimica L27, Università degli Studi di Napoli Federico II)

1) **Equilibri Acido-Base:**

- 1a) Valutazione del pH di soluzioni di acidi e/o basi con il metodo grafico.
- 1b) Capacità tamponante di una soluzione di acidi e basi e sua valutazione.
- 1c) Equazione di Henderson-Hasselbalch.
- 1d) Misura del pH, indicatori acido-base, elettrodo di vetro, pH-metri e scale di pH.

2) **Equilibri di formazione di complessi:**

- 2a) Leganti inorganici e organici. Chelanti (specialmente acidi poliamminocarbossilici) e loro impieghi analitici.
- 2b) Effetto dell'ambiente chimico sugli equilibri di formazione di complessi.
- 2c) Costanti di formazione di complessi assolute e condizionali. Valutazione e uso delle costanti condizionali di formazione di complessi.
- 2d) Indicatori metallocromici.

3) **Equilibri di Ossidoriduzione:**

- 3a) Attività dell'elettrone, pE, equazione di Nernst per una semireazione, costanti convenzionali di semireazioni e potenziali standard di elettrodo.
- 3b) Costanti di equilibrio delle reazioni redox e potenziali standard di cella.
- 3c) Uso della Tavola della Serie Elettrochimica per la valutazione delle costanti di equilibrio delle reazioni redox.
- 3d) Il concetto del Potenziale Standard Formale di elettrodo.
- 3e) Indicatori di ossidoriduzione.
- 3f) Celle galvaniche e celle di elettrolisi.
- 3g) Principali tecniche di titolazione redox.

4) **Solubilità di sali ionici in acqua:**

- 4a) Prodotto di solubilità e valutazione della solubilità di un sale ionico in acqua. Effetto del catione e dell'anione comune.
- 4b) Effetto del pH e delle reazioni collaterali di formazione di complessi sulla solubilità dei sali ionici.

5) **Trattamento statistico dei dati sperimentali:**

- 5a) Errore casuale e errore sistematico. La distribuzione normale dell'errore.
- 5b) Il significato della media e della deviazione standard di una serie di misure ripetute. Deviazione standard della media. Deviazione standard e intervalli di confidenza.
- 5c) Il significato del limite di rivelazione e del limite di quantificazione di un metodo analitico.
- 5d) Tecnica di interpolazione dei minimi quadrati.

6) **Metodi di analisi elettrochimici a corrente nulla**

- 6a) Titolazioni potenziometriche; potenziometria diretta ed elettrodi ionoselettivi; elettrodo a vetro e misura del pH.
- 6b) Metodo di Gran per determinare il punto di equivalenza.

7) **Metodi spettrofotometrici**

- 7a) Spettrofotometria di assorbimento molecolare UV-Visibile; Analisi quantitativa: Legge di Beer. Deviazioni dalla legge di Beer. Additività della legge di Beer.
- 7b) Errore fotometrico.

- 7c) Titolazioni spettrofotometriche. Strumentazione
- 7d) Spettrofotometria di assorbimento atomico: spettrofotometria di fiamma. Righe spettrali, righe di risonanza e analitiche. Processi inerenti l'eccitazione e l'emissione, autoassorbimento, caratteristiche delle fiamme, bruciatori, spettri di banda nella fiamma, criteri di scelta delle righe spettrali, ionizzazione. Strumentazione.
- 8) **Cromatografia**
- 8a) Teoria generale della cromatografia.
- 8b) Cromatografia gassosa: Solida (GSC) e liquida (GLC). Cromatografia liquida: (solida:SLC e liquida: LLC, HPLC, scambio ionico e permeazione di gel).
- 8c) Strumentazione. Efficienza cromatografica: Equazione di Van Deemter
- 9) **Metodi di analisi quantitativa**
- 9a) Metodo della retta di taratura, metodo delle aggiunte standard, metodo dello standard interno.

Domande esemplificative del test:

- 1) L'equazione di Henderson-Hasselbalch è una relazione approssimata che può essere usata per valutare il pH di soluzioni di acidi e basi che soddisfano specifici requisiti. Esporre sotto quali condizioni è corretto usare tale equazione per la valutazione del pH di una soluzione e quando l'applicazione di tale relazione è inappropriata.
- 2) A una soluzione 0.1 M di acido acetico ($pK_a = 4.85$) è aggiunto acetato di sodio solido fino a raggiungere una concentrazione di 0.03 M. Valutare il pH della soluzione e stimare la sua capacità tamponante.
- 3) Descrivere le caratteristiche strutturali comuni a tutti gli acidi poliamminocarbossilici (e.g., EDTA, CDTA, etc...) e le ragioni strutturali della loro efficacia come chelanti verso un gran numero di cationi metallici.
- 4) Nella titolazione cerimetrica di un certo volume di acido ossalico furono consumati 25.00 ml di soluzione standard 0.1000 M di Cerio(IV). Quanti millilitri di soluzione di permanganato 0.02000 molare sarebbero consumati nella titolazione dello stesso volume di soluzione di acido ossalico?
- 5) Spiegare la differenza fra Iodometria e Iodimetria. Menzionare uno o più casi tipici in cui un analita può essere determinato *iodometricamente*. Menzionare uno o più casi tipici in cui un analita può essere determinato *iodimetricamente*.
- 6) La *Normalità* (N) è una misura della concentrazione di soluzioni di ossidanti e riducenti, che è, specialmente nei testi più vecchi, adoperata al posto della molarità (M). Qual è la normalità di una soluzione standard di permanganato 0.02 molare? Qual è la molarità di una soluzione standard di permanganato 0.1 normale?
- 7) Quanti grammi di $KMnO_4$ (PM = 158.03 u) sono contenuti in un litro di potassio permanganato se un certo volume di tale soluzione ossida un peso di acido ossalico ($H_2C_2O_4$, PM = 90.03 u) che richiede la metà di tale volume per essere titolato alcalimetricamente con una soluzione standard di sodio idrossido 0.2000 M?
- 8) Il cloruro nelle acque superficiali e potabili può essere determinato argentimetricamente con il metodo di Mohr di Fajans o di Volhard. Spiegare le principali differenze operative fra i tre metodi.

9) I seguenti valori:

[mmol/L: 99, 103, 95, 108, 95, 112, 107, 106, 98, 104]

rappresentano le concentrazioni di sodio (mM) in campioni di urina analizzati con un elettrodo ionoselettivo al sodio. Valutare la media e la deviazione standard dell'array di misure ripetute. Infine, valutare la deviazione standard (errore standard) della media.

10) Descrivere attraverso un esempio concreto la differenza fra errore sistematico e errore casuale. Discutere in termini di errore casuale ed errore sistematico quando il risultato di un'analisi chimica può essere considerato accurato.

11) Metodo della retta di taratura, metodo delle aggiunte standard.

12) Titolazione potenziometrica della pioggia acida.

13) Titolazione potenziometrica del cloruro nelle acque.

14) Determinazione spettrofotometrica di permanganato e cromato in miscela.

15) Efficienza cromatografica: Equazione di Van Deemter.

Esempio di Testo di Riferimento:

SALVATORE, FILIPPELLI, SALVATORE "Fondamenti di Chimica Analitica" Aracne.

COZZI, PROTTI, RUARO. "Elementi di analisi chimica strumentale" Zanichelli.

HARRIS "Chimica Analitica Quantitativa" Zanichelli

BIOCHIMICA

Argomenti oggetto del test per la verifica delle conoscenze di base necessarie per il corso di Struttura e Funzione delle Proteine e degli Acidi Nucleici (programmi di riferimento: Chimica Biologica CdL Chimica L27, Università degli Studi di Napoli Federico II)

1) **Struttura delle proteine**

- 1a) Gli amminoacidi: descrizione e classificazione.
- 1b) Livelli di organizzazione strutturale delle proteine. Struttura primaria: definizione. Struttura secondaria: α -elica e β -sheet. Struttura terziaria: le proteine globulari. Struttura quaternaria: le proteine oligomeriche.

2) **Enzimi**

- 2a) Definizione delle proprietà catalitiche degli enzimi. Analisi cinetica di Michaelis e Menten. Determinazione di V_{MAX} e K_M e loro significato. Inibizione competitiva. Inibizione non competitiva. Inibizione irreversibile.
- 2b) Enzimi allosterici. Modulatori positivi e negativi.
- 2c) Fattori coinvolti nel meccanismo di azione degli enzimi: prossimità ed orientamento. Riconoscimento enzima-substrato: meccanismi topa/chave e "induced fit".

3) **Membrane biologiche**

- 3a) Ruolo e proprietà delle membrane biologiche.
- 3b) Principali costituenti delle membrane: fosfolipidi, glicolipidi e colesterolo. Il doppio strato lipidico. Proteine di membrana: il mosaico fluido.
- 3c) Ruolo dei singoli componenti: proteine, unità saccaridiche, sistemi di riconoscimento. Recettori e trasportatori.

Domande esemplificative del test:

- 1) Disegnate un legame peptidico cis ed identificate i gruppi che subiscono interferenza sterica
- 2) E' più probabile che sulla superficie di una proteina vi sia Trp o Gln?
- 3) E' meno probabile che nella porzione interna di una proteina si osservi Ser o Val?
- 4) Identificate i gruppi donatori ed accettori di legami idrogeno dell'asparagina.
- 5) Quale amminoacido si produce quando la glutammina viene deamidata?
- 6) Disegnate la struttura di Lys ed Ala unite da legame peptidico.
- 7) Scegliete la descrizione più appropriata di enzima: a) -Consente ad una reazione chimica di avvenire in maniera estremamente rapida; b) Determina un aumento della velocità di una reazione rispetto alla reazione non catalizzata; c) Rende una reazione favorevole sotto il profilo termodinamico.
- 8) Spiegate la differenza tra inibizione reversibile o irreversibile
- 9) Le proteine possono presentare gruppi chimici diversi dagli amminoacidi?
- 10) Come sono organizzate le membrane biologiche?

Materiale didattico: slides del corso di Chimica Biologica del prof. Pucci

Testi consigliati: Voet D., Voet J. G., Pratt C., Fondamenti di Biochimica, Zanichelli

Nelson, Cox, I principi di biochimica di Leningher, Zanichelli