

Salve,

mi chiamo Giorgio Schipilliti e in data 25/07/2012 ho partecipato al test preselettivo per la classe di concorso A013, Chimica e Tecnologie Chimiche, presso l'Università di Padova. Mi sento in dovere di fare alcune osservazioni/obiezioni riguardo alcune domande che sono state poste in maniera formalmente scorretta o ambigua, che ammettono due risposte esatte, o che non ammettono alcuna risposta esatta tra le 4 proposte. In particolare mi riferisco ai seguenti quesiti:

6. L'energia di attivazione indica:

A) il minimo di energia cinetica che due molecole devono possedere al momento della collisione

affinché possano reagire

B) il minimo di energia potenziale che due molecole devono possedere al momento della collisione

affinché possano reagire

C) l'energia che si sviluppa durante la rottura di un legame

D) l'energia che serve per rompere un legame di una molecola omeopolare

Secondo testi autorevoli, l'energia di attivazione può essere considerata sia un minimo di energia cinetica che un minimo di energia potenziale (le due forme di energia si interconvertono infatti).

Il Paschetto (Chimica Fisica) recita: "la differenza fra l'energia potenziale del complesso attivato e quella dei reagenti fornisce l'energia di attivazione E_a della reazione".

In genere il valore dell'energia di attivazione si ricava da diagrammi che riportano l'andamento di energia potenziale, definendo l'energia di attivazione come una "collina" di energia potenziale da superare per giungere dai reagenti ai prodotti, collina in cima alla quale è posta l'energia del complesso attivato (E_a).

In conclusione entrambe le risposte A e B (con preferenza della B) a mio parere andrebbero considerate giuste.

Bibliografia

Chimica Fisica, Paschetto, vol.2 III Ediz., pag 229-230

Chimica Le Monnier, Dudley Herron pag. 384, 385, 386

Fondamenti di CHIMICA, Brady-Holum p.513-514

18. In un sistema a due componenti che formano una miscela eutettica, alla temperatura eutettica:

A) solidificano entrambi i componenti puri

B) solidifica una soluzione solida con composizione eutettica

C) solidifica solamente uno dei componenti puri

D) solidifica un composto chimico formato dai due componenti

a mio parere sia A che B sono corrette, NON unicamente A

Eutettico dal greco vuol dire "fondente" e rappresenta la miscela di determinata composizione (composizione eutettica) per cui la fusione completa avviene alla

temperatura più bassa (rispetto ai componenti puri).
Cesare Brisi "Chimica Applicata" Ed. Levrotto e Bella (TO)

Ritengo esatta la risposta B anche se non avrei utilizzato il termine soluzione solida perchè presuppone una fase singola, ma appunto miscela di composizione eutettica. La risposta A) è ambigua, sembra sottintendere che all'eutettico solidifichino i due composti puri separatamente.

riporto inoltre l'Atkins:

Un liquido di composizione eutettica congela ad una temperatura unica e determinata, senza depositare preliminarmente il solido A o quello B. Un solido che abbia la composizione eutettica fonde senza modificare la propria composizione, alla temperatura più bassa rispetto a qualunque altra miscela. Le soluzioni che si collocano a destra dell'eutettico si raffreddano lasciando depositare B, le soluzioni alla sinistra dell'eutettico depositano A: solamente la miscela eutettica solidifica ad una determinata temperatura senza espellere gradualmente dal liquido l'uno o l'altro componente.

25. Il valore della costante di equilibrio K di una reazione, ad una data T, può essere calcolata partendo dalle seguenti grandezze:

- A) energia libera standard di reazione
- B) entalpia di reazione
- C) entalpia standard di reazione
- D) energia libera di reazione

L'equazione di Van't Hoff mi dice, come afferma il testo, che SI PUO' CALCOLARE la K, a una determinata T partendo ANCHE dall'entalpia standard di reazione, NON SOLO dalla energia libera standard di reazione.

Bibliografia : Peter W. Atkins "Chimica Fisica" capitolo 9 pag 270 (ed. Zanichelli, terza edizione italiana)

31. Gli stereoisomeri hanno:

- A) diversa chiralità
- B) stessa attività ottica
- C) stessa origine sintetica
- D) stessa reattività

Per discutere delle proprietà degli stereoisomeri, occorre innanzitutto darne una precisa definizione riferendosi alle incontestabili indicazioni IUPAC, che nel suo Goldbook (<http://goldbook.iupac.org/>) riporta testualmente:

Stereoisomers = Isomers that possess identical constitution, but which differ in the arrangement of their atoms in space. See: enantiomer, diastereoisomer, cis-trans isomers. (<http://goldbook.iupac.org/S05984.html>)

Seguendo i link proposti, si hanno le seguenti definizioni:

Enantiomer = One of a pair of molecular entities which are mirror images of each other and non-superposable. (<http://goldbook.iupac.org/E02069.html>)

Diastereoisomerism = Stereoisomerism other than enantiomerism. Diastereoisomers (or diastereomers) are stereoisomers not related as mirror images. Diastereoisomers are

characterized by differences in physical properties, and by some differences in chemical behavior toward achiral as well as chiral reagents. (<http://goldbook.iupac.org/D01679.html>)
Cis-trans isomers = stereoisomeric olefins or cycloalkanes (or hetero-analogues) which differ in the position of atoms (or group) relative to a reference plane: in the cis-isomer the atoms are on the same side, in the trans-isomer they are on opposite sides. (<http://goldbook.iupac.org/C01093.html>)

Appare quindi piuttosto evidente che nel gruppo degli stereoisomeri, secondo le definizioni IUPAC, si possano annoverare sia gli enantiomeri sia i diastereoisomeri, ivi compresi gli isomeri cis-trans in olefine e cicloalcani (vedi lo schema: <http://goldbook.iupac.org/Graphs/S05983.1.map.html>).

A priori, nessuna di queste categorie si può considerare maggiormente rappresentativa dello stereoisomerismo, caratterizzato da differenze nella disposizione spaziale degli atomi senza alcuna differenza in connettività o molteplicità di legame tra gli isomeri: ogni categoria, tra quelle sopra riportate, è caratterizzata da stereoisomerismo e può degnamente esemplificarlo, non esistendo alcuna ragionevole indicazione di privilegiare un tipo di stereoisomero rispetto ad un altro.

Escludendo l'opzione di risposta C, "stessa origine sintetica", dal momento che esistono metodi di sintesi stereoselettivi e l'opzione di risposta D, "stessa reattività" (intendendo con ciò il comportamento chimico), come già direttamente rilevabile dalle definizioni IUPAC di diastereoisomero, resta da discriminare la correttezza delle opzioni di risposta A e B.

La risposta B, "stessa attività ottica", non può notoriamente applicarsi ad enantiomeri né a diastereomeri con configurazioni diverse su eventuali stereocentri, pertanto è errata.

La risposta A, "diversa chiralità", presuppone che ogni coppia di stereoisomeri sia costituita da individui entrambi chirali o, per benevola estensione, che almeno uno degli individui sia chirale (comprendendo così le forme meso, non dotate di chiralità). Ammesso che si possa parlare di "diversa chiralità", il concetto prevede necessariamente l'assenza di determinati elementi di simmetria: ebbene, in olefine stereoisomeriche, il requisito appena citato non è inevitabilmente soddisfatto. Lo si noti con l'esempio seguente.

Nel cis-1,2-dicloroetilene e nel trans-1,2-dicloroetilene, non ci sono differenze di connettività o molteplicità di legame, ma gli atomi sono diversamente arrangiati nello spazio, realizzando così un tipo di stereoisomeria (con dizione obsoleta, il cui uso è fortemente sconsigliato dalla IUPAC, "isomeria geometrica", <http://goldbook.iupac.org/G02620.html>). Gli atomi di cloro giacciono o dalla medesima parte o da parti opposte rispetto al piano passante per il doppio legame e perpendicolare al piano ove risiedono tutti gli atomi della molecola. Essendo entrambi gli isomeri assolutamente planari, con l'impossibilità di perdere tale simmetria a meno di perdere ciascuno pure la propria identità, è del tutto esclusa l'ipotesi che gli stessi isomeri siano dotati di chiralità, con la conseguente impossibilità di avere una "diversa chiralità", come invece previsto dalla risposta A.

In conclusione, nessuna delle quattro opzioni di risposta fornite è da considerarsi corretta, né più probabile, pertanto la domanda non può essere valida ai fini della valutazione e della formazione delle graduatorie.

34. La configurazione relativa degli zuccheri naturali è:

- A) D
- B) L
- C) D ed L
- D) R e S

Tutti noi sappiamo che gli zuccheri di origine naturale hanno configurazione D, tuttavia

esistono anche gli zuccheri naturali L. Un esempio è il Fucosio, il cui nome sistematico è 6-desossi-L-galattosio

<http://it.wikipedia.org/wiki/Fucosio>

Siccome la domanda non chiede "Qual è la configurazione relativa degli zuccheri più diffusi in natura?", si può ritenere corretta anche la risposta C).

37. La sostituzione nucleofila aromatica è una reazione:

- A) normalmente molto difficile
- B) che non avviene mai in natura
- C) molto usata per scopi analitici
- D) facile se sono presenti gruppi elettroni attrattori

"Normalmente" "molto" "facile", Il ministero assegna alla risposta corretta la lettera A, Ma se è molto difficile la reazione, non "è facilitata se sono presenti gruppi elettroni attrattori"? E' errata la D ? (con 1-cloro-2,4 dinitrobenzene, la reazione avviene a 100°C, in soluzione acquosa di Na₂CO₃ e a P atmosferica).

Chimica Organica, Brown pag 809:

Gli alogenuri aromatici, normalmente, risultano alquanto inerti verso i nucleofili che sostituiscono facilmente lo ione alogenuro degli alogenuri alchilici (risposta A). Tuttavia, quando un composto aromatico contiene nitrogruppi, fortemente elettroni-attrattori, in posizione orto o para (o in entrambe) rispetto all'alogeno, avviene abbastanza facilmente una sostituzione nucleofila aromatica (risposta D)

40. I poliesteri sono polimeri di condensazione derivanti da:

- A) poliacidi e polialcoli
- B) acidi ed alcoli
- C) acidi e polisaccaridi
- D) glicerina ed acidi grassi

mi sono venute in mente le reazioni a partire da idrossi-acidi che, sebbene siano anch'essi bifunzionali, non ricadevano certo nel gruppo dei polialcoli/poliacidi, ma di sicuro entravano di diritto nel più grande insieme degli alcoli/acidi.

<http://www.sapere.it/enciclopedia/poli%C3%A8stere.html>

agg. e sm. [poli-+estere]. Polimero termoplastico oppure termoindurente secondo che sia saturo o insaturo. I poliesteri *saturo*, ottenuti per reazione di un acido bibasico con un alcol bifunzionale, hanno una struttura lineare con i terminali formati da gruppi carbossilici o idrossilici. A causa della completa saturazione non presentano struttura tridimensionale e quindi sono termoplastici eccetto che siano trattati con vulcanizzanti che reticolano la struttura. I poliesteri provenienti da acidi bicarbossilici alifatici presentano una resistenza alla trazione e una temperatura di rammollimento troppo basse per trovare impieghi commerciali, mentre quelli provenienti da acidi bicarbossilici aromatici non hanno tali proprietà negative e trovano impiego come fibre sintetiche. Il polietilentereftalato, il più importante della serie, si ottiene per esterificazione dell'acido tereftalico con produzione di polimeri a basso peso molecolare. I poliesteri *insaturo* forniscono resine termoindurenti superiori, nel complesso delle proprietà, a quelle alchidiche e fenoliche; si ottengono per reazione di acidi e alcoli polifunzionali i quali danno luogo a una reticolazione del prodotto.

49) Negli impianti di distillazione industriale, con il termine stramazzo si intende:

- A) l'area vuota di un piatto che consente la discesa del liquido sul piatto inferiore della colonna
- B) il foro passante presente nei piatti della colonne di distillazione a piatti forati
- C) l'altezza dal pelo libero del liquido in ebollizione presente sulle colonne con piatti a campanelle
- D) l'area di un piatto che riceve il liquido dal piatto superiore della colonna di distillazione

I piatti a stramazzo. Nei piatti a stramazzo il liquido che scende dal piatto superiore percorre il piatto da un lato all'altro, e quindi passa per caduta, attraverso tubi o condotti di discesa (down-corners), nel piatto inferiore.

"Prontuario dell'ingegnere", Hoepli

Secondo me le risposte sono tutte sbagliate perchè lo stramazzo non è un area del piatto. Quando il piatto di distillazione si riempie supera lo stramazzo del troppo pieno e passa al piatto inferiore attraverso un condotto di discesa, appunto. Lo stramazzo può essere realizzato in diversi modi, secondo il tipo di flusso che si intende realizzare, cioè dal basso all'alto come i piatti a campanella per esempio.

Al fine di correggere tali errori che per alcuni potrebbero risultare discriminanti ai fini del passaggio alla prova successiva, vi invito a riflettere sulla correttezza della risposta data.
Grazie

Giorgio Schipilliti

Mi trovo scandalizzato e deluso dal test tfa in CHIMICA A013, che ho svolto qualche giorno fa, non tanto per la difficoltà degli argomenti che ho trovato eterogenei e per persone preparate, quanto per gli errori gravi che ho dovuto affrontare durante le tre ore. Mi spiego meglio: non è bastato trovare la risposta giusta, bisognava scegliere tra più risposte giuste, oppure scegliere tra 4 risposte errate. Ed è lì che la fortuna deve aiutare. Ed è lì che la statistica va in aiuto a "test selettivi" come chiedeva il ministero al cineca. Morale? Per 4 domande CORRETTE, ESATTE, potrei non passare il test.

Mi chiedo come sia possibile che chi prepara i test non sappia quali siano gli zuccheri naturali, o come si comporta un acido e una base!?

Mi sono confrontato con i miei colleghi in alcuni social network e siamo concordi nel contestare almeno una decina di domande!

Vi allego quelle che ritengo errate, ma soprattutto il PERCHE' non sono corrette, e COME SI DOVEVA PORRE LA DOMANDA, e il perché sono corrette anche le altre.

Spero portiate alla massima diffusione questa lettera, anche perché non intendo NON PASSARE allo scritto perché HO DATO DELLE RISPOSTE CORRETTE!.

In fede

Giorgio Schipilliti