

ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE ALL'ESERCIZIO DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione GIUGNO 2016

TITOLI PRIMA PROVA SCRITTA

Sezione A

BUSTA n. 1

1. Relazioni struttura-proprietà in una classe di materiali a scelta.
2. Accettando un incarico professionale quali sono i doveri di un Chimico nei confronti del committente, dei colleghi ed in particolare di quelli che collaborano con lui nello svolgimento della prestazione professionale, alla luce del Codice Deontologico e della legislazione vigenti?
3. Aspetti ed applicazioni del concetto di "equilibrio chimico" nella chimica organica.
4. La gas cromatografia, iniettori, colonne, detectors.

BUSTA n. 2

1. Polimeri di sintesi: panoramica generale, classificazione, applicazioni, valutazione dei vantaggi/svantaggi nel confronto con i polimeri naturali.
2. Diagrammi di stato di sistemi ad uno o più componenti
3. Correlazione tra legame chimico e proprietà dei materiali.
4. Analisi delle acque potabili: illustrare la strumentazione analitica più appropriata per il dosaggio dei metalli e dei solventi organo-alogenati.

BUSTA n. 3 (sorteggiata)

1. La validazione dei metodi d'analisi: illustrare i parametri tecnici significativi e la loro definizione in modo da poter caratterizzare e conoscere le "performances" dei procedimenti analitici.
2. Equilibri chimici in soluzione acquosa, le soluzioni tampone con particolare riferimento agli acidi poliprotici.
3. Il sistema periodico: descrizione delle più comuni proprietà periodiche.
4. Metodi di analisi spettroscopici: pregi e limiti.

ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE ALL'ESERCIZIO DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione GIUGNO 2016

TITOLI SECONDA PROVA SCRITTA

Sezione A

BUSTA n. 1

- 1. Leghe metalliche e loro applicazioni.**
- 2. Impatto ambientale e industria manifatturiera metallurgica**
- 3. Principali metodi di indagine strutturale di un composto organico.**
- 4. La scheda di sicurezza degli agenti chimici**

BUSTA n. 2 (sorteggiata)

- 1. Metodi di determinazione strutturale in chimica.**
- 2. Sistemi di protezione dalla corrosione di manufatti ed impianti metallici.**
- 3. La tecnologia dei polimeri: descrivere, con esempi, i principali campi di impiego attuali dei polimeri di sintesi.**
- 4. La taratura della strumentazione scientifica con particolare riferimento agli Spettrofotometri ad Assorbimento Atomico, ai Gascromatografi ed ai Cromatografi liquido-liquido. Illustrare le varie possibilità di "lavoro" secondo il quesito analitico proposto tenendo conto delle caratteristiche del campione da analizzare.**

BUSTA n. 3

- 1. Metodi di caratterizzazione di materiali metallici**
- 2. I metodi cosiddetti "ottici" di analisi: dalla colorimetria a filtri alla spettrofotometria U.V.-Vis., I.R., spettrofotometria ad assorbimento atomico o in emissione. Illustrare sinteticamente tale strumentazione e descrivere eventuali esperienze di impiego di tali apparecchiature in laboratorio.**
- 3. Descrivere i principali parametri e le relative metodiche analitiche per il controllo delle acque reflue industriali ai fini della tutela delle acque superficiali.**
- 4. Analisi chimica quantitativa volumetrica: preparazione degli standard di riferimento.**

ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione Giugno 2016
PROVA PRATICA

BUSTA n° 1

DETERMINAZIONE DELLA QUANTITA' DI ACIDO ACETILSALICILICO PRESENTE NELL'ASPIRINA

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

Una pasticca del noto farmaco Aspirina è composta per circa 80% dal principio attivo: l'acido acetilsalicilico (HAc); il resto è rappresentato dagli eccipienti, cellulosa e amido di mais che hanno il principale scopo di rendere coese le polveri e preservare la pasticca dall'umidità, che non sono in grado di interferire in una titolazione acido debole - base forte.

La determinazione volumetrica tuttavia non può essere svolta direttamente con idrossido alcalino poiché, seppur più lentamente rispetto ad una reazione acido-base, avviene anche l'idrolisi base-indotta della funzione esterea, pertanto con un consumo di base maggiore rispetto a quello richiesto stechiometricamente dalla semplice titolazione della funzione acido carbossilica.

Si preferisce dunque agire sospendendo una opportuna quantità di pasticche polverizzate in un eccesso noto di una soluzione di idrossido alcalino e scaldare, in modo da trasformare completamente l'HAc nel salicilato di sodio.

Quindi si opera una **retrotitolazione** in cui si titola, con una soluzione di acido cloridrico a titolo noto, l'idrossido non reagito e si determina per differenza la quantità di idrossido consumato da cui si può risalire alla quantità di HAc reagito.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- Aspirina;
- mortaio con pestello;
- navicella per pesata in vetro;
- pipetta tarata capacità 20 mL;
- buretta, da 25 mL e 50 mL;
- agitatori in vetro;
- becher 100 mL e cilindro graduato 25 mL;
- beute capacità capacità 250/300 mL;
- matraccio tarato capacità 250 mL;
- soluzione di NaOH (~1 N) a titolo noto;
- soluzione indicatrice fenoltaleina;
- soluzione di HCl (~0.1 N) a titolo noto;

NOTE DI SICUREZZA

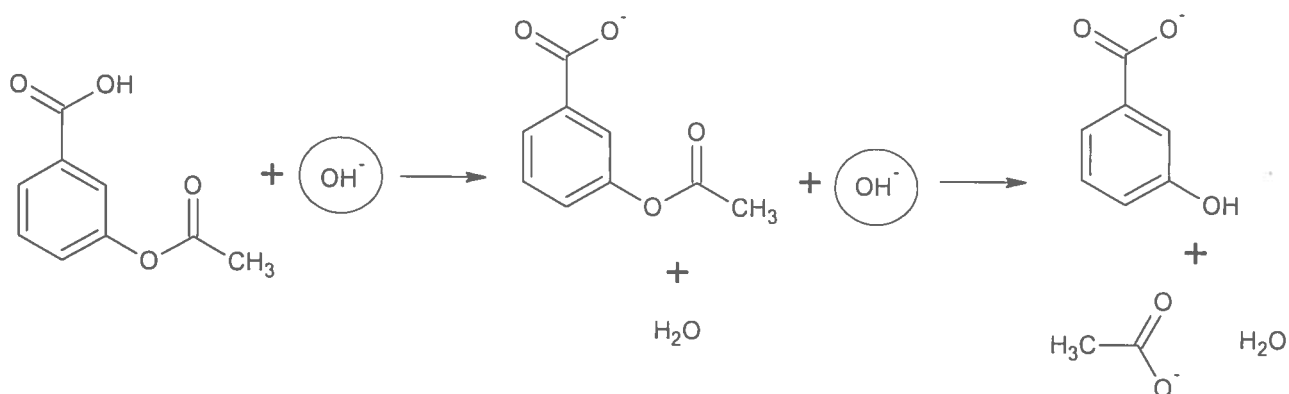
- Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati per lavorare in laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.
- Prestare particolare attenzione quando si utilizzano le soluzioni acide e caustiche.

PROCEDURA

- Macinare tre compresse di aspirina in mortaio in modo da renderle polvere finissima
- Pesare su bilancia analitica una quantità che stia nell'intervallo tra 1.5-1.7 g
- Versare l'aspirina in un becher da 100 mL
- Aggiungere esattamente 25 mL di soluzione titolata NaOH (~1 N)
- Agitare la miscela per circa 15 minuti scaldando (evitare l'ebollizione) per favorire l'idrolisi dell'acido HAc; quindi aggiungere circa 25 mL di acqua deionizzata e, usando l'imbuto, trasferire quantitativamente la miscela a temperatura ambiente nel matraccio tarato da 250 mL e portare a volume con acqua deionizzata ottenendo così la soluzione campione.
- Prelevare esattamente 20.0 mL di soluzione campione e aggiungere qualche goccia di indicatore.
- Titolare il campione con HCl (~0.1 N) a titolo noto fino a viraggio dell'indicatore (da rosa fuxia in ambiente basico a incolore in ambiente neutro).
- Eseguire almeno tre repliche.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Da osservazioni preliminari, l'idrolisi in ambiente alcalino impegna due gruppi funzionali sulla stessa molecola di HAc



Come conseguenza, il rapporto tra analita e idrossido reagito è 1:2

Tenendo conto di ciò, determinare la quantità di HAc esprimendo il valore in % (m/m) all'interno del farmaco.

Fornire i risultati con la media aritmetica delle tre determinazioni e stilare una breve relazione sull'attività svolta.

ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione Giugno 2016

PROVA PRATICA

BUSTA n°2

DETERMINAZIONE DELLA QUANTITA' DI ACIDO ASCORBICO PRESENTE NELL'ASPIRINA EFFERVESCENTE

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

Una pasticca effervescente del farmaco Aspirina C (un noto antiinfiammatorio in commercio), dal peso approssimativo di 3 g, è composta per un decimo circa dal principio attivo (acido acetilsalicilico) e per larga parte dagli eccipienti che hanno lo scopo di generare al contatto con l'acqua il sistema effervescente che consente la completa solubilizzazione della pasticca (tamponi acido citrico/citrato e carbonato/idrogenocarbonato).

Circa l'8% in peso è il contenuto corrispondente all'acido L-ascorbico, più comunemente noto come vitamina C, aggiunto nella formulazione come nutraceutico essendo ormai noti da tempo i suoi effetti positivi (e alcuni essenziali) sul funzionamento del sistema immunitario.

La vitamina C è inoltre un eccellente antiossidante e, vista la composizione estremamente semplice della pasticca, si può sfruttare questa peculiarità per effettuarne l'analisi quantitativa diretta tramite una titolazione redox, senza necessariamente ricorrere a metodiche strumentali.

L'analisi si basa dunque su una titrimetria iodimetrica di una pasticca direttamente sciolta in acqua: i sistemi tampone presenti garantiscono un pH di lavoro adeguato, aggiungendo alla soluzione solo il canonico indicatore di ossido-riduzione per determinare il punto equivalente nelle titolazioni che coinvolgono una soluzione di iodio standardizzata: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- buretta graduata capacità 25 mL;
- matraccio tarato capacità 200.0 mL;
- pipetta tarata capacità 50.0 mL con propipetta;
- beute capacità 250/300 mL;
- cilindro graduato capacità 50 mL e becker capacità 150 mL;
- vetrini da orologio, agitatore e pipetta Pasteur (con tettarella in lattice);
- soluzione di Iodio ($\sim 0,05$ N) a titolo noto;
- soluzione indicatrice salda d'amido;

NOTE DI SICUREZZA

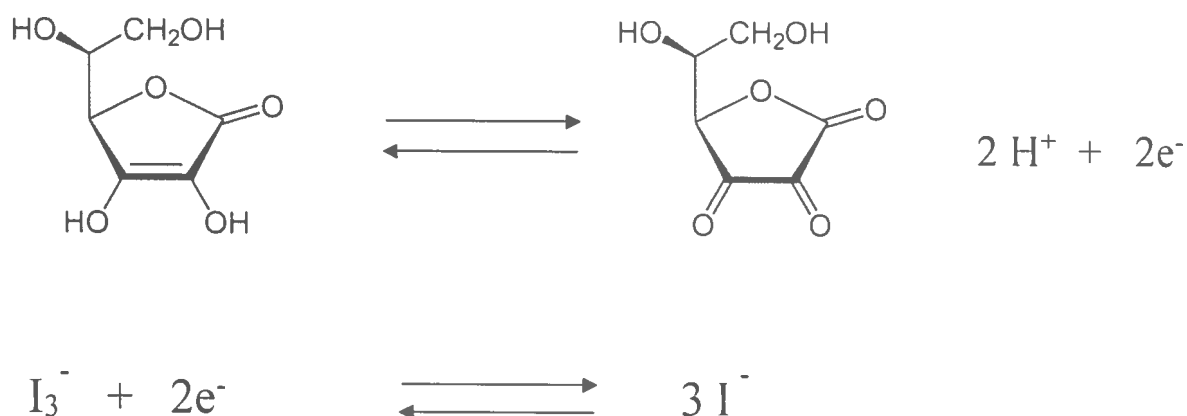
- Utilizzare i DPI forniti e indossare abiti adeguati per lavorare in laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori ad analisi conclusa.
- Pulire accuratamente la vetreria fornita, assicurandosi di lasciarla ad asciugare deionizzata.

PROCEDURA

- Dissolvere una pasticca di Aspirina C in circa 30 – 50 mL di acqua deionizzata all'interno del becker, ponendo attenzione all'effervescenza che si svilupperà. A dissoluzione completa, trasferire quantitativamente la soluzione all'interno di un matraccio tarato da 200 mL.
- Portare a volume accuratamente il matraccio e agitare per omogeneizzare la soluzione.
- Prelevare esattamente tre aliquote da 50.0 mL trasferendole nelle beute a disposizione.
- Aggiungere alla prima aliquota circa 50 mL di acqua, circa 1 – 2 mL di soluzione indicatrice e procedere alla titolazione con la soluzione acquosa di iodio ~0,05 N (adeguatamente preparata nella buretta) fino a viraggio dell'indicatore (da incolore a blu chiaro).
- Ripetere le operazioni sulle altre aliquote a disposizione, in modo da ottenere almeno due repliche con risultati congruenti.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

In quanto antiossidante, l'acido ascorbico si comporta da riducente e viene ossidato dalla soluzione acquosa di iodio a titolo noto, sciolto sotto forma di ione I_3^- (aq) :



Tenendo conto di ciò, determinare la quantità in mg di acido ascorbico presenti nella pasticca iniziale basandosi sulla quantità usata di iodio standardizzato.

Fornire i risultati con la media aritmetica di almeno due repliche con valori concordi e stilare una breve relazione sull'attività svolta.

ESAMI DI STATO PER L'ABILITAZIONE DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO

Sessione Giugno 2016
PROVA PRATICA

BUSTA n° 3 (sorteggiata)

DETERMINAZIONE DEI PEROSSIDI IN UN OLIO DI OLIVA

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

L'ossidazione di un olio dipende da una serie di fenomeni che possono avvenire principalmente in due momenti diversi: nel corso delle pratiche colturali, di raccolta, stoccaggio e lavorazione delle olive; nel corso della conservazione dell'olio già lavorato. Colpisce gli acidi grassi insaturi, sia liberi che esterificati col glicerolo, ed è causata da diversi fattori: presenza di ossigeno, luce solare (in modo particolare per la componente ultravioletta), calore, quantità di insaturazioni (quindi dal tipo d'olio), presenza di metalli (ferro, rame, nichel), presenza di enzimi catalitici (enzimi lipossidasi presenti nella fase acquosa che entrano in contatto con la componente grassa per lesioni cellulari o per lungo contatto con le acque di vegetazione durante lo stoccaggio o le lavorazioni). I difetti principali che si riscontrano sono legati ad aromi sgradevoli che possono deprezzare in modo rilevante gli oli di oliva vergini, per i quali ormai anche la legislazione prescrive caratteri organolettici adeguati, mentre non rappresentano un grave danno per gli oli destinati a processi di rettifica.

L'analisi si svolge con titolazione iodometrica: facendo reagire i perossidi organici, formati in campioni di olio d'oliva, con una soluzione satura di ioduro, il quale viene dunque ossidato a iodio molecolare che può essere determinato con una soluzione a titolo noto di ione tiosolfato, tramite una titolazione in presenza del canonico indicatore redox che coinvolge lo iodio: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- bilancia tecnica;
- buretta capacità 25 mL e beute capacità 250/300 mL, con tappo in gomma;
- soluzione di tiosolfato di sodio (o potassio), standardizzata ~ 0.01 N;
- soluzione indicatrice salda d'amido;
- acido acetico "glaciale" (99% *m/m*) e etere di petrolio (frazione 40 – 60 °C);
- soluzione di ioduro di sodio (o potassio) satura.

NOTE DI SICUREZZA

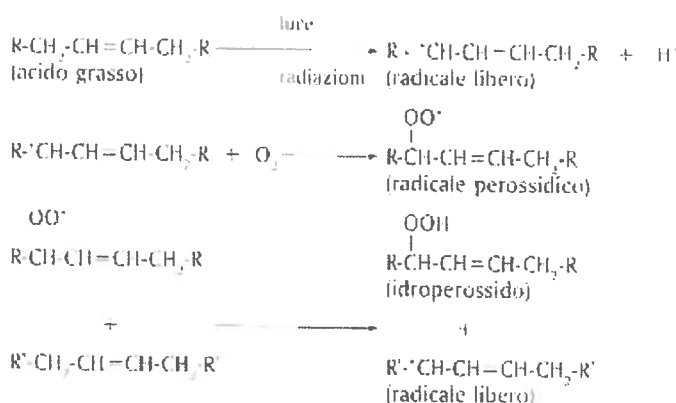
- Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati per lavorare in laboratorio.
- Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.
- Prestare particolare attenzione a:

etere di petrolio, solvente facilmente infiammabile ed estremamente volatile;

acido acetico "glaciale" (99% *m/m*), acido volatile infiammabile che può provocare ustioni cutanee e lesioni oculari, anche gravi per esposizioni durature;

- Pesare esattamente un'aliquota di circa 3 grammi su bilancia tecnica, direttamente in una beuta pulita ed asciutta di capacità 250/300 mL.
- Trasferire sotto cappa aspirante la beuta e un tappo in gomma rivestito di carta stagnola.
- Aggiungere 15 mL etere di petrolio: sciogliere rapidamente la sostanza agitando la beuta; aggiungere inoltre 15 mL di acido acetico "glaciale".
- Inserire infine la soluzione satura di KI tramite una pipetta di Pasteur pulita ed asciutta per ogni singola analisi: un singolo prelievo con la pipetta è sufficiente (~ 1 mL).
Ritappare rapidamente la beuta col tappo e agitare per circa 1 minuto: lasciare infine riposare al buio a temperatura ambiente per almeno 5 minuti.
- A questo punto togliere (sotto cappa aspirante) il tappo e diluire con circa 75 mL di acqua, mescolando; trasferirsi presso la propria postazione, dove nel frattempo ci si è assicurati di aver già preparato adeguatamente la buretta (in un qualunque momento durante la preparazione del campione), in modo da essere pronti per la titolazione.
- Dopo aver aggiunto circa 1-2 mL di salda d'amido, si titola lo iodio presente con la soluzione a titolo noto di $S_2O_3^{2-}$, fino al viraggio dell'indicatore (scuro in presenza di iodio).
- Eseguire almeno due repliche con risultato congruente.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO



L'olio vergine di oliva è sottoposto dunque a fenomeni di ossidazione chimica da parte dell'ossigeno e i principali prodotti che si formano sono *idroperossidi* organici, secondo un meccanismo che prevede la formazione di radicali liberi presso gli atomi di carbonio adiacenti a quelli insaturi (come illustrato nelle reazioni a fianco). Gli idroperossidi organici formati (indicati sinteticamente con la formula R-OO-H) reagiscono con lo ioduro in acido (acido acetico nel nostro caso), secondo la reazione sottostante:

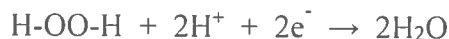


Lo iodio che si forma viene nuovamente ridotto a ioduro da parte della soluzione di tiosolfato di sodio a concentrazione ~ 0.01 N (normalità e molarità coincidono per il tiosolfato), secondo la seguente reazione:



Bilanciando correttamente le due reazioni e sommandole, si ottiene di fatto la reazione tra il tiosolfato e l'idroperossido organico, che permette di valutare direttamente gli equivalenti di elettroni scambiati.

Siccome gli idroperossidi che si formano possono derivare da acidi grassi diversi (e, se polinsaturi, possono esserci più gruppi per molecola), il numero di perossidi sono convenzionalmente indicati come *milliequivalenti di "ossigeno attivo" per kilogrammo di olio*: ossia, si calcolano gli equivalenti come se l'ossidante che reagisce fosse il comune perossido di idrogeno H_2O_2 (anziché l'idroperossido organico), secondo la seguente semireazione di riduzione:



Fornire i risultati in meq/Kg con la media aritmetica delle prove e stilare una breve relazione sull'attività svolta (tenere presente che, per un olio extravergine, il numero di perossidi sono in genere 10-12 o ben al di sotto; secondo la normativa, sopra 20 viene considerato un olio lampante).