

Allegato A

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

Sessione GIUGNO 2014

**TITOLI PRIMA PROVA SCRITTA
Sezione A**

BUSTA n. 1



1. Il ruolo dei catalizzatori nelle applicazioni della chimica organica all'industria: esempi ed applicazioni.
2. Principi teorici ed applicazioni dell'analisi volumetrica.
3. L'effetto della temperatura nelle reazioni chimiche: principi teorici ed esempi applicativi.
4. Metodi di caratterizzazione morfologica e strutturale dei materiali.

BUSTA n. 2 (sorteggiata)

1. Principio di funzionamento di uno strumento analitico. Descrizione ed applicazioni.
2. L'esterificazione nell'industria chimica esempi ed applicazioni
3. Materiali compositi organici e/o inorganici: proprietà, produzione ed applicazioni.
4. Catalisi e catalizzatori.

BUSTA n. 3

1. Le reazioni di precipitazione . Teoria ed applicazioni.
2. Oli , grassi e derivati.
3. I diagrammi di equilibrio: metodi di studio ed applicazioni.
4. Descrivere dettagliatamente un processo chimico industriale per la produzione di energia.

Allegato A

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

Sessione GIUGNO 2014

TITOLI SECONDA PROVA SCRITTA

Sezione A

BUSTA n. 1

1. Analisi delle acque : parametri e tecniche analitiche.
2. Principi dell'analisi termica differenziale ed applicazioni.
3. Petrolio e derivati: i processi di cracking.
4. Inquinamento atmosferico: in particolare riferimento a prodotti solforati e fosforati; fonti, effetti, valutazione e analisi.

BUSTA n. 2

1. Biodiesel e biocarburanti.
2. Acidi e basi e loro applicazione in campo industriale.
3. Tecniche di analisi e caratterizzazione nell'industria metallurgica.
4. L'esterificazione nell'industria chimica: esempi ed applicazioni.

BUSTA n. 3

1. Il ruolo dei catalizzatori nelle applicazioni della chimica organica nell'industria, esempi ed applicazioni.
2. Le tecniche microscopiche nell'industria siderurgica.
3. L'acqua potabile: parametri analitici significativi e trattamenti di potabilizzazione.
4. Un esempio di uso dell'elettrochimica nell'industria.

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

Sessione GIUGNO 2014

PROVA PRATICA

Sezione A

BUSTA n° 1



DETERMINAZIONE DEI SOLFITI NEL VINO BIANCO

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

I solfiti sono naturalmente presenti in una certa misura in tutti i vini e sono comunemente introdotti per vari scopi: come antisettici per eliminare i batteri, come reattivo per sostanze organiche sgradite (come l'etanale) e come conservante per impedire il deterioramento e l'ossidazione del prodotto finito. Nell'Unione Europea è entrato in vigore nel Novembre 2005 un decreto che obbliga i produttori ad indicare la presenza di solfiti nel caso in cui superino la concentrazione di 10 mg/L, principalmente a causa dei suoi effetti allergenici. L'analisi si basa su una titolazione iodimetrica del campione in due step, per determinare tre tipi di parametri, utilizzando per determinare il punto equivalente il canonico indicatore di ossido-riduzione delle titolazioni che coinvolgono una soluzione di iodio: la salda d'amido.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- pipetta tarata capacità 20 mL, pipette graduate da 10 mL;
- buretta, beute capacità 250/300 mL;
- soluzione di Iodio (~0,01 N) a titolo noto;
- soluzione indicatrice salda d'amido;
- soluzione di H_2SO_4 al 10% (p/p);
- soluzione di NaOH 4 M;

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

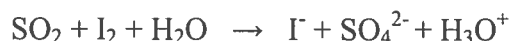
- Prelevare un'aliquota di 20 ml di vino bianco, versandola quantitativamente in una beuta di capacità pari a 250/300 mL.
- Aggiungere 3 mL di soluzione di H_2SO_4 al 10% (p/p) e successivamente 2 mL di salda d'amido (tramite l'apposito contagocce fornito).
- Titolare l'aliquota con la soluzione 0,01 N di iodio, fino a viraggio dell'indicatore.
- Aggiungere nella stessa beuta 8 mL di soluzione di NaOH 4 M: si attendono 5 minuti, mescolando soventemente, affinché la soda degradi tutta la sostanza organica; quindi si aggiungono altri 10 mL di acido solforico diluito.
- Si titola con la soluzione a titolo noto di iodio fino al viraggio dell'indicatore.

- Eseguire almeno tre repliche.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

I solfiti sono espressi convenzionalmente come mg/L di SO₂ disciolta: l'aggiunta dell'anidride solforosa è in effetti il principale (anche se non l'unico) metodo per introdurre solfiti nei vini.

Si consideri la reazione di ossidazione dell'anidride solforosa da parte dello iodio, secondo la seguente reazione da bilanciare:



Dal volume di iodio (massa molecolare: 253,80 g/mol) a titolo esatto consumato nella titolazione, si calcolano i grammi che hanno reagito di anidride solforosa (massa molecolare: 64.066 g/mol) che si è liberata per trattamento con l'acido.

Si distinguano tre parametri: *SO₂ libera* (prima parte della titolazione), *SO₂ legata* (dopo la degradazione delle sostanze organiche con soda) e *SO₂ totale* (corrispondente al valore che determina l'obbligo o meno per il produttore di indicare la presenza di solfiti).

Fornire i risultati con la media aritmetica delle tre determinazioni e stilare una breve relazione sull'attività svolta, specificando se il fornitore è obbligato o meno a inserire nell'etichetta la dicitura inerente al contenuto di solfiti.

BUSTA n° 2 (SORTEGGIATA)

DETERMINAZIONE DELLA QUANTITA' DI ACIDO ACETILSALICILICO PRESENTE NELL'ASPIRINA

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

Una pasticca del farmaco Aspirina (un noto antiinfiammatorio in commercio) è composta per circa 80% dal principio attivo: l'acido acetilsalicilico; 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.

Pur non essendo queste ultime sostanze in grado di interferire in una titolazione acido debole-base forte, la determinazione volumetrica non può essere svolta direttamente con idrossido alcalino poiché, seppur più lentamente rispetto ad una reazione acido-base, avverrebbe anche l'idrolisi base catalizzata della funzione esterea, che consumerebbe più base di quella stechiometricamente prevista per la sola neutralizzazione.

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 la molecola nel salicilato di sodio.

Quindi si opera una retrotitolazione in cui si titola, con una soluzione di acido cloridrico, l'idrossido non reagito e si determina per differenza la quantità di idrossido consumato da cui è possibile risalire alla quantità di acido acetilsalicilico reagito.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

- Aspirina;



- mortaio con pestello;
- navicella per pesata in vetro;
- pipetta tarata per prelievi da 20,0 mL;
- burette, capacità da 25 mL e 50 mL;
- becher capacità 100 mL;
- beute capacità 250/300 mL;
- matraccio tarato capacità 250,0 mL;
- soluzione acquosa di NaOH (~ 1 N) a titolo noto;
- soluzione fenolftaleina 0,1% in etanolo;
- 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

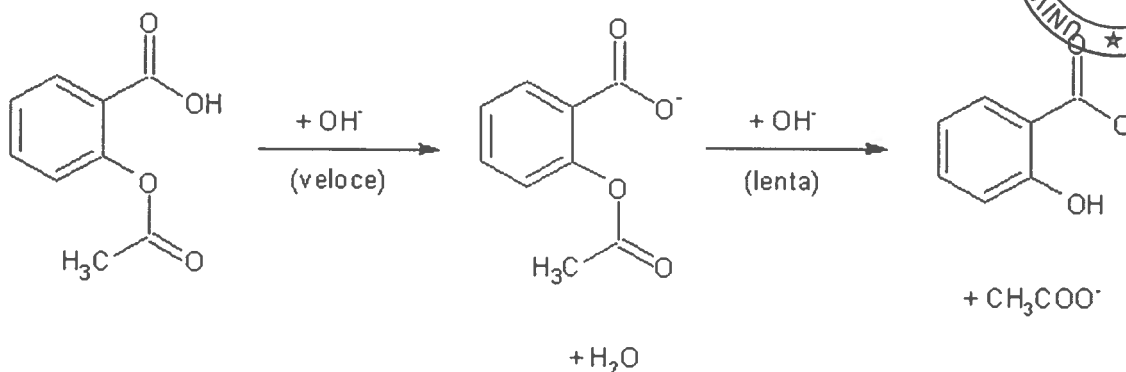
- Macinare tre compresse di aspirina in mortaio tali da renderle una polvere finissima.
- Pesare su bilancia analitica una quantità esatta nell'intervallo tra 1,5 – 1,7 g.
- Trasferire l'aspirina in un becher da 100 mL.
- Aggiungere esattamente 25,0 mL di soluzione standardizzata NaOH ($\square 1$ N)
- Agitare la miscela per circa 10 minuti scaldando debolmente per favorire l'idrolisi dell'acido acetilsalicilico; quindi trasferire quantitativamente la miscela nel matraccio tarato a 250,0 mL e portare a volume con acqua deionizzata ottenendo così la soluzione campione.
- Prelevare esattamente 20.0 mL di soluzione campione, trasferirla in una beuta e aggiungere qualche goccia di indicatore.
- Titolare il campione con il titolante HCl ($\square\square\square 1$ N) standardizzato.

Proseguire la titolazione rallentando in prossimità del punto equivalente ed annotare esattamente i mL necessari a pervenire al viraggio (da rosa in ambiente basico a incolore in ambiente acido).

- 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 acido acetilsalicilico secondo la seguente reazione:



Tenendo conto di ciò, determinare la quantità di principio attivo esprimendo il valore in % (*m/m*).

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

BUSTA n° 3

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 posano riscontrare 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 0.010 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;

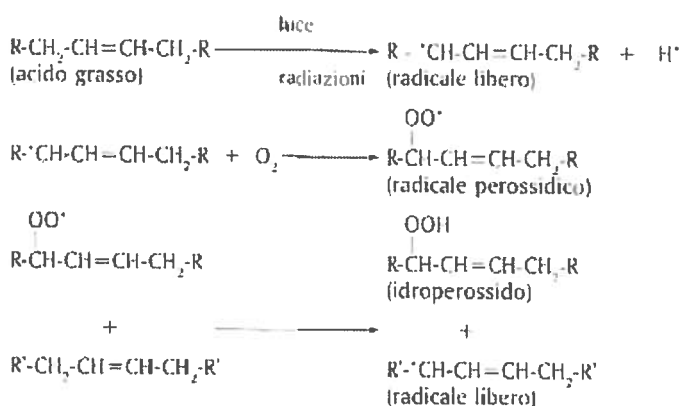
acido acetico "glaciale" (99% m/m), acido volatile infiammabile che può provocare ustioni cutanee e lesioni oculari, anche gravi per esposizioni durature;

non spostare il contenitore da sotto cappa senza essersi assicurati che sia ben chiuso ed effettuare sotto aspirazione il prelievo, il trasferimento e diluizione con acqua di questi reattivi.

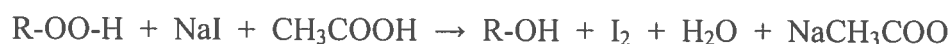
PROCEDURA

- 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.

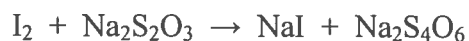
CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO



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:

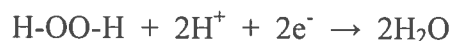


Lo iodio che si forma viene nuovamente ridotto a ioduro da parte della soluzione di tiosolfato di sodio a concentrazione 0.010 N (normalità e molarità coincidono per il tiosolfato), secondo la seguente reazione:



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 sia 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).

