

**ESAMI DI STATO DI ABILITAZIONE ALL'ESERCIZIO DELLA PROFESSIONE DI CHIMICO
E CHIMICO IUNIOR
II SESSIONE 2025**

CHIMICO

TRACCE PRIMA PROVA SCRITTA

BUSTA No. 1

La chimica nei prodotti di largo consumo.

Aspetti principali della farmacocinetica.

Tecniche analitiche strumentali per la caratterizzazione dei materiali: principi ed esempi di applicazione.

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare e le sue applicazioni pratiche.

L'importanza del campionamento nell'analisi di miscele.

BUSTA No. 2

Procedimenti analitici per la separazione di miscele.

Tecniche sperimentali per l'indagine strutturale di composti organici e/o farmaci.

Caratterizzazione termica dei materiali allo stato solido.

Teoria e pratica delle tecniche spettroscopiche per l'analisi qualitativa e quantitativa.

Misure ed errori di misura: discutere quali fattori possono influenzare il risultato analitico.

BUSTA No. 3

Il ruolo del chimico nel controllo di qualità di routine.

Metodologie sperimentali per lo studio del meccanismo di azione dei farmaci.

Classificazione e trattamento dei rifiuti.

Teoria e pratica delle tecniche cromatografiche per l'analisi qualitativa e quantitativa.

Metodi di separazione e purificazione dei prodotti nella sintesi chimica.

TRACCE SECONDA PROVA SCRITTA

BUSTA No. 1

Procedimenti analitici per la determinazione del carico di inquinanti organici nelle acque.

Il ruolo della catalisi nella sintesi organica.

La petrolchimica e i processi industriali associati.

Principi per la progettazione e la sintesi di nuovi farmaci.

BUSTA No. 2

Abbattimento delle polveri nelle emissioni industriali: tecnologie e problematiche associate e normativa di riferimento.

Sostenibilità dei processi chimici industriali: confronto tra combustibili fossili e energie rinnovabili per l'applicabilità sul territorio.

L'importanza della catalisi nella sintesi industriale dei polimeri.

Prove di routine per il controllo della purezza dei farmaci nella produzione industriale.

BUSTA No. 3

Procedimenti analitici per la determinazione dei contaminanti alimentari.

Metodologie di rilevamento e abbattimento di inquinanti a base di zolfo.

Tecnologie di trattamento e recupero dei rifiuti plastici.

Le biotecnologie applicate alla chimica farmaceutica: principi, problematiche associate, applicazioni e sviluppi futuri.

DOMANDE PROVA ORALE

Sintesi e reattività dei composti carbonilici.

Tecniche di microscopia per l'analisi di materiali.

Concetto di ossidazione e riduzione.

Diagrammi di stato.

Il candidato/candidata indichi quali sono i requisiti essenziali per l'iscrizione all'Albo dell'Ordine dei Chimici.

Concetto di ossidazione e riduzione.

Termodinamica di miscelamento.

Titolazioni acido-base.

Composti organici azotati: sintesi, proprietà e reattività.

NMR: principi e tecniche.

Normativa vigente in merito alle schede di sicurezza: chi è il responsabile della fornitura, quando è obbligatorio fornirle e quando devono essere aggiornate.

Fattori che influenzano la velocità di reazione.

Tecniche di analisi termica dei materiali.

Titolazioni e retrotitolazioni.

Composti aromatici: sintesi, proprietà e reattività.

Errori, accuratezza e precisione di un metodo analitico e corretta espressione del risultato.

Equilibri di fase e passaggi di stato.

Principi di catalisi.

Spettroscopie di emissione.

TRACCE PROVA PRATICA

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: nel corso delle pratiche colturali, di raccolta, stoccaggio e lavorazione delle olive oppure durante la conservazione dell'olio già lavorato. Colpisce gli acidi grassi insaturi, sia liberi che esterificati col glicerolo, ed è causata da diversi fattori:

azione di ossigeno, luce solare (in modo particolare della componente ultravioletta), calore;
presenza di metalli in tracce (ferro, rame, nichel), enzimi catalitici
numero di insaturazioni nella molecola.

L'ossidazione degli oli porta alla comparsa di sgradevoli aromi che possono deprezzare in modo rilevante gli oli di oliva vergini, per i quali ormai anche la legislazione prescrive caratteri organolettici adeguati, mentre non rappresenta un grave danno per gli oli destinati a processi di rettifica.

L'analisi si svolge tramite titolazione iodometrica facendo reagire i perossidi organici, formatisi nei campioni di olio d'oliva, con una soluzione satura di ioduro, che viene ossidato a iodio molecolare. La quantità di iodio molecolare formatosi può essere determinato con una soluzione a titolo noto di ione tiosolfato 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 di capacità 250/300 mL dotate di tappo in gomma;

soluzione di tiosolfato di sodio (o potassio), standardizzata \square 0.01 N;

soluzione indicatrice di 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 a lavorare in laboratorio.

Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.

Prestare particolare attenzione a:

etero 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 g 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 di etere di petrolio: sciogliere rapidamente la sostanza agitando la beuta; aggiungere inoltre 15 mL di acido acetico "glaciale".

Inserire infine la soluzione satura di NaI (o KI) tramite una pipetta di Pasteur pulita ed asciutta per ogni singola analisi: un singolo prelievo con la pipetta è sufficiente ($\square \square$ mL).

Ritappare rapidamente la beuta e agitare per circa 1 minuto: lasciare infine riposare al buio a temperatura ambiente per almeno 5 minuti.

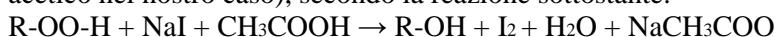
A questo punto togliere (sotto cappa aspirante) il tappo e diluire con circa 75 mL di acqua sotto agitazione; trasferirsi presso la propria postazione, dove nel frattempo ci si è assicurati di aver già preparato adeguatamente la buretta, in modo da essere pronti per la titolazione.

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_{32-} , fino al viraggio dell'indicatore (scuro in presenza di iodio).

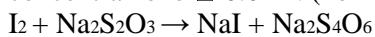
Eseguire almeno due repliche con risultato congruente.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

L'olio vergine di oliva è sottoposto dunque a fenomeni di ossidazione chimica da parte dell'ossigeno; i principali prodotti che si formano sono *idroperossidi* organici, secondo un meccanismo che prevede la formazione di radicali liberi sugli atomi di carbonio adiacenti a quelli insaturi (come illustrato nelle reazioni a fianco). Gli idroperossidi organici formatisi (indicati sinteticamente con la formula $R-OO-H$) reagiscono con lo ioduro in ambiente 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 $\square 0.01\text{ N}$ (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 chilogrammo di olio (meq/Kg)*: ossia, gli equivalenti sono calcolati 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 termini di media aritmetica dei meq/Kg ottenuti dalle prove e stilare una breve relazione sull'attività svolta (tenere presente che, per un olio extravergine, il numero di perossidi è in genere 10-12 o ben al di sotto; secondo la normativa, se il numero di perossidi è ≥ 20 , l'olio in esame è classificato come lampante).

DETERMINAZIONE DEL MANGANESE IN UN CAMPIONE DI ACCIAIO INOX

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

Il manganese è un (relativamente) economico e importante agente e deoxygenante (forma desolforante facilmente $MnS_{(s)}$ e $MnO_{2(s)}$, facilmente eliminabili dal fuso) durante la produzione dell'acciaio: migliora inoltre la resistenza all'usura, la durezza, la resistenza e la temprabilità dell'acciaio.

La determinazione di questo elemento su un acciaio alto - legato (almeno un elemento di lega sopra al 5%) viene svolto tramite analisi spettrofotometrica Uv – Vis di una specie dell'analita sufficientemente stabile e con alto coefficiente di estinzione molare: il permanganato $MnO_{4(aq)}$, dotato di un intenso colore violetto).

Un'opportuna aliquota pesata di un acciaio inox 18:10 (circa 18% Cr e 10% Ni) viene dissolto in una miscela di acido fosfo-solforico a caldo: non è possibile usare l'acqua regia poiché gli ioni Cl^- verrebbero ossidati dal permanganato che si desidera ottenere alla fine. Si procede a una piccola aggiunta di acido nitrico per dissolvere carburi di molibdeno insolubili.

Il ferro contenuto nel campione costituisce la principale interferenza a causa del colore giallo tipici degli ioni ferrici che si liberano solubilizzando l'aliquota: tale interferenza è annullata dalla presenza di ioni fosfato, che sequestrano gli ioni ferrici in complessi solubili e incolori.

A temperatura ambiente, si procede quindi a formare la specie colorata: si aggiunge periodato di potassio, in grado di ossidare più velocemente $Mn^{2+}_{(aq)}$ rispetto a $Cr^{3+}_{(aq)}$, scaldando opportunamente.

Si porta a volume e si procede all'analisi spettrofotometrica.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

bunsen a norma per gas metano dotato di treppiede e reticella;

bilancia analitica sensibile al decimo di milligrammo;

bilancia tecnica sensibile al centesimo di grammo;

beute di capacità 150 mL e navicelle;

cilindri graduati e navicelle;

matracci da 200.0 mL;

soluzione di acido fosfo-solforico, acido nitrico concentrato (65% m/m);

periodato di potassio e nitrito di sodio.

NOTE DI SICUREZZA

Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati a lavorare in laboratorio.

Trasvasare con cura i reagenti e seguire le indicazioni del responsabile per lo smaltimento.

Fare particolare attenzione all'acido nitrico concentrato, da diluire sotto cappa aspirante.

Fare attenzione a manipolare la vetreria calda, aiutandosi con gli appositi supporti e svolgere la dissoluzione dell'acciaio sotto cappa poiché si libera idrogeno molecolare.

PROCEDURA

Preparazione del campione

Pesare, nell'intervallo compreso tra 100.0 e 150.0 mg, un'aliquota del campione fornito su navicella e trasferirla totalmente in una beuta da 150 mL di capacità.

Sotto cappa aspirante, aggiungere al campione circa 50 mL di miscela acida fosfo-solforica e mettere a caldo, scaldando fino a ebollizione incipiente e mantenendo a caldo.

Se necessario, in caso di eccessiva evaporazione di soluzione acquosa acida, aggiungere altri 25 mL di miscela acida. Procedere fino a dissoluzione pressoché totale senza più sviluppo di idrogeno (tempo indicativo: 10 – 15 minuti): rimarrà una soluzione verde – blu, colorazione data dagli ioni $\text{Cr}_{3+}^{(\text{aq})}$ e $\text{Ni}_{2+}^{(\text{aq})}$, contenente una polvere dispersa nero-grigia dovuta a carburi indisciolti.

Sempre sotto cappa, aggiungere senza scaldare qualche goccia di acido nitrico fino a limpidezza della soluzione per dissoluzione dei composti refrattari. Scaldare nuovamente per eliminare gli ossidi di azoto (vapori giallo – bruni).

Diluire la soluzione a circa 100 mL con acqua deionizzata e aggiungere circa 0,5 g di KIO_4 pesati in navicella su bilancia tecnica: sciogliere il sale e portare a ebollizione incipiente, tenendo a caldo per cinque minuti (o almeno fino allo sviluppo completo della colorazione rosa – violetta dell'analita).

Non tenere troppo a lungo in caldo per non indurre l'ossidazione dello ione cromo (III) a ione cromato giallo – arancio intenso, che comprometterebbe l'analisi per interferenza spettrale.

Raffreddare la soluzione, trasferirla quantitativamente in un matraccio tarato da 200.0 mL e portare a volume correttamente con acqua deionizzata.

Analisi strumentale

Trasferire, normalizzando opportunamente, una parte della soluzione contenente l'analita in una cuvetta in PS in dotazione per lo spettrometro Uv – Vis presente nei laboratori.

Misurare l'assorbanza alla $\lambda = 545$ [nm] del campione.

Alla stessa lunghezza d'onda, misurare anche un bianco del metodo, ottenuto addizionando in cuvetta una goccia di riducente (NaNO_2 al 2% m/m), così da sottrarre al segnale i piccoli contributi spettrali diversi dall'analita (principalmente ioni $\text{Cr}_{3+}^{(\text{aq})}$ e $\text{Ni}_{2+}^{(\text{aq})}$).

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Fornire il risultato finale in % (al decimo di punto percentuale) di manganese nell'acciaio.

Per determinare la concentrazione di analita incognito, usare i valori forniti dell'analisi di quattro soluzioni standard di permanganato di potassio, preparati da una soluzione madre 400 [$\square\text{M}$].

Stilare una breve relazione sull'attività svolta, mostrando i calcoli effettuati.

DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI UNA SOLUZIONE ACQUOSA DI ACQUA OSSIGENATA COMMERCIALE

DESCRIZIONE DEGLI ANALITI E PRINCIPIO DEL METODO

L'acqua ossigenata destinata alla vendita farmaceutica è in realtà una soluzione diluita di perossido di idrogeno in acqua, stabilizzata in genere con tracce di un inibitore organico (acetanilide) per rallentare la dismutazione spontanea del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno molecolare. Proprio per questa sua caratteristica, la concentrazione delle soluzioni commerciali di acqua ossigenata è solitamente espressa in "volumi di ossigeno": ad esempio, una soluzione al 3.0% (m/m) di acqua ossigenata viene etichettata come una "10 volumi" di O_2 .

L'analisi si svolge con retro-titolazione permanganometrica: un'aliquota del campione viene fatta reagire con un eccesso noto di ioni ferrosi ($\text{Fe}_{2+}^{(\text{aq})}$) in soluzione acquosa acida: questi vengono istantaneamente ossidati dal perossido di idrogeno e gli ioni ferrosi non reagenti vengono determinati tramite titolazione diretta con lo ione permanganato, sfruttando il suo intenso colore viola come indicatore per individuare il punto equivalente. La quantità di ioni ferrosi che ha reagito con il perossido di idrogeno si ricava per differenza dalla quantità iniziale e, nota la stechiometria della reazione, si determina la quantità di H_2O_2 presente e, a seguire, la concentrazione della soluzione di acqua ossigenata e i "volumi" da apporre in etichetta.

APPARECCHIATURE, VETRERIA, REAGENTI

bilancia tecnica;

buretta di capacità 25 mL e beute di capacità 250 mL;

beker di capacità 50 mL e agitatore di vetro;

cilindro graduato di capacità 100 mL e 10 mL;

soluzione di acqua ossigenata (M.M. H_2O_2 : 34.014 [g/mol]; M.eq. H_2O_2 : 17.007 [eq/mol])

soluzione di permanganato di potassio, standardizzata \square 20 mmol/L (\square 0,1 N);

acido solforico H_2SO_4 diluito 2 N (1 mol/L);

acido fosforico H_3PO_4 concentrato 85% (*m/m*);

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (sale di Mohr; M.M.: 392.14 [g/mol] = M.eq.)

NOTE DI SICUREZZA

Utilizzare i DPI e indossare abiti adeguati alle attività di laboratorio.

Manipolare con cura i reagenti e smaltirli negli appositi contenitori a esperienza conclusa.

Prestare particolare attenzione alle soluzioni di acido fosforico (fortemente concentrato) e di permanganato (forte ossidante intensamente colorato che macchia e reagisce rapidamente).

Dopo la consegna dell'elaborato, pulire accuratamente la vetreria fornita, assicurandosi di lasciarla ad asciugare dopo deionizzazione.

PROCEDURA

Pesare, in un beker di capacità 50 mL, esattamente circa due grammi (1.90 – 2.10) di sale di Mohr: aggiungere circa 20 – 40 mL di acido solforico 2 N e mescolare con l'agitatore di vetro *lentamente*, per evitare fuoriuscite dal contenitore con conseguente perdita di sostanza, fino a completa dissoluzione del sale.

Pesare esattamente un'aliquota di circa due grammi (1.90 – 2.10) direttamente in una beuta pulita ed asciutta di capacità 250 – 300 mL, utilizzando una bilancia tecnica. Aggiungere alla beuta circa 70 mL di soluzione di acido solforico 1 mol/L e omogeneizzare.

Trasferire quantitativamente la soluzione acquosa precedentemente ottenuta di ioni ferrosi all'interno della beuta contenente l'analita, facendo scivolare lentamente la soluzione dal beccuccio del bekerino lungo l'agitatore di vetro: la soluzione si colorerà di giallo paglierino tipico degli ioni ferrici ($\text{Fe}_{3+}(\text{aq})$), frutto dell'ossidazione degli ioni ferrosi da parte del perossido di idrogeno. In queste fasi è fondamentale che tutto il contenuto del bekerino venga trasferito all'interno della beuta: effettuare dunque almeno tre lavaggi accurati con poca acqua deionizzata affinché il trasferimento possa dirsi quantitativo.

Aggiungere alla beuta, sotto cappa aspirante, circa 5 mL di acido fosforico prelevati con un cilindro graduato di capacità adeguata, per complessare gli ioni ferrici ed eliminare la colorazione gialla che renderebbe meno agevole la determinazione visiva del punto equivalente in fase di titolazione: mescolare con cura la soluzione.

Procedere con la titolazione, avendo precedentemente già preparato e normalizzato la buretta: aggiungere goccia a goccia alla beuta la soluzione di permanganato, che si decolora ossidando istantaneamente gli ioni ferrosi avanzati dalla fase precedente, fino a raggiungimento del viraggio (la prima goccia di permanganato in eccesso rende la soluzione rosa tenue persistente).

Eseguire almeno due repliche che forniscano risultato congruente.

CALCOLI ED ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Calcolare la quantità in % (*m/m*) del perossido di idrogeno nel campione utilizzando la normalità (eq/L); oppure tramite i conti stechiometrici molari (mol/L) noti i seguenti processi di riduzione:

$$E^\circ = + 1.77 \text{ [V]}$$

$$E^\circ = + 1.51 \text{ [V]}$$

$$E^\circ = + 0.77 \text{ [V]}$$

Determinare dunque i “volumi di ossigeno” da inserire in etichetta: corrispondono al volume di ossigeno liberato, in condizioni termodinamiche normali (0 °C e 1 atm), dalla completa decomposizione di 1 litro di soluzione di acqua ossigenata (□ □ 1.0 [g/mL] nell'intervallo di diluizione in commercio) secondo la seguente dismutazione: e ricordando che in condizioni normali è valida l'equazione dei Gas Perfetti (per la quale il volume di una mole di un qualunque gas occupa 22.414 L).

I “volumi di ossigeno” delle soluzioni commerciali diluite vengono espressi solo con numeri interi, proprio perché la lenta dismutazione del perossido di idrogeno non garantisce una precisione maggiore che possa essere valida per tutto il periodo di durata indicata dalla data di scadenza (approssimare dunque il risultato in maniera adeguata).

Stilare una breve relazione sul trattamento dei dati, sulla concentrazione percentuale della soluzione e specificare i “volumi di ossigeno” da inserire in etichetta.