

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2016-17)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

Sistemi Gas - Liquido

Trasformazioni

Evaporazione $L \xrightarrow{\Delta T} G$

Condensazione $G \xrightarrow{\Delta T} L$

Distillazione = combinazione (iterata) di evaporazione e successiva condensazione di una specie chimica - distillato

Applicazioni

Separazione di elevati volumi di miscele liquide

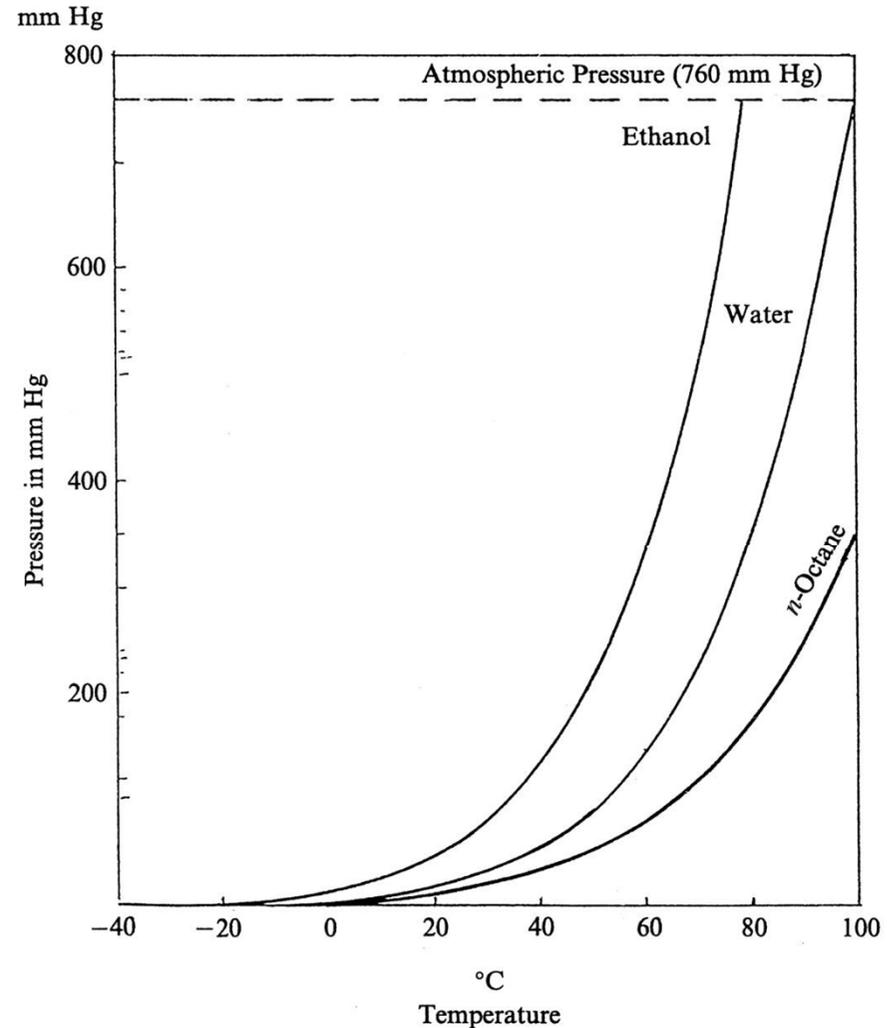
Industria petrochimica

Nella ricerca x separare prodotti di sintesi da sottoprodotti

Per separazione ci sono anche altre tecniche più recenti ed efficienti, ma distillazione è ancora utile per applicazioni preparative e *clean up*

Pressione di vapore

- Sistema aperto: liquido in equilibrio con il proprio vapore. La pressione di vapore osservata è risultato di questo equilibrio, e dipende da sostanza e temperatura.
- La pressione di vapore raggiunge la pressione atmosferica al punto di ebollizione



Miscele binarie

- Miscele binarie di due liquidi completamente miscibili hanno punti di ebollizione che dipendono dalla composizione della fase liquida.
- Componente + volatile ha $> P$ di vapore della componente - volatile; possiamo arricchire la fase gas della componente più volatile rispetto alla fase liquida.
- Rapporto tra le concentrazioni in fase liquida X_A/X_B
- Rapporto tra le concentrazioni in fase gas Y_A/Y_B
(X e Y frazioni molari)

Volatilità relativa α o

Fattore di arricchimento

$$Y_A/Y_B = \alpha(X_A/X_B)$$

Miscela binarie

$\alpha = Y_A X_B / Y_B X_A$ misura l'arricchimento
della fase vapore nella sostanza B

A e B scelti in modo che $\alpha > 1$
(B è più volatile)

In pratica $1 < \alpha < 5$

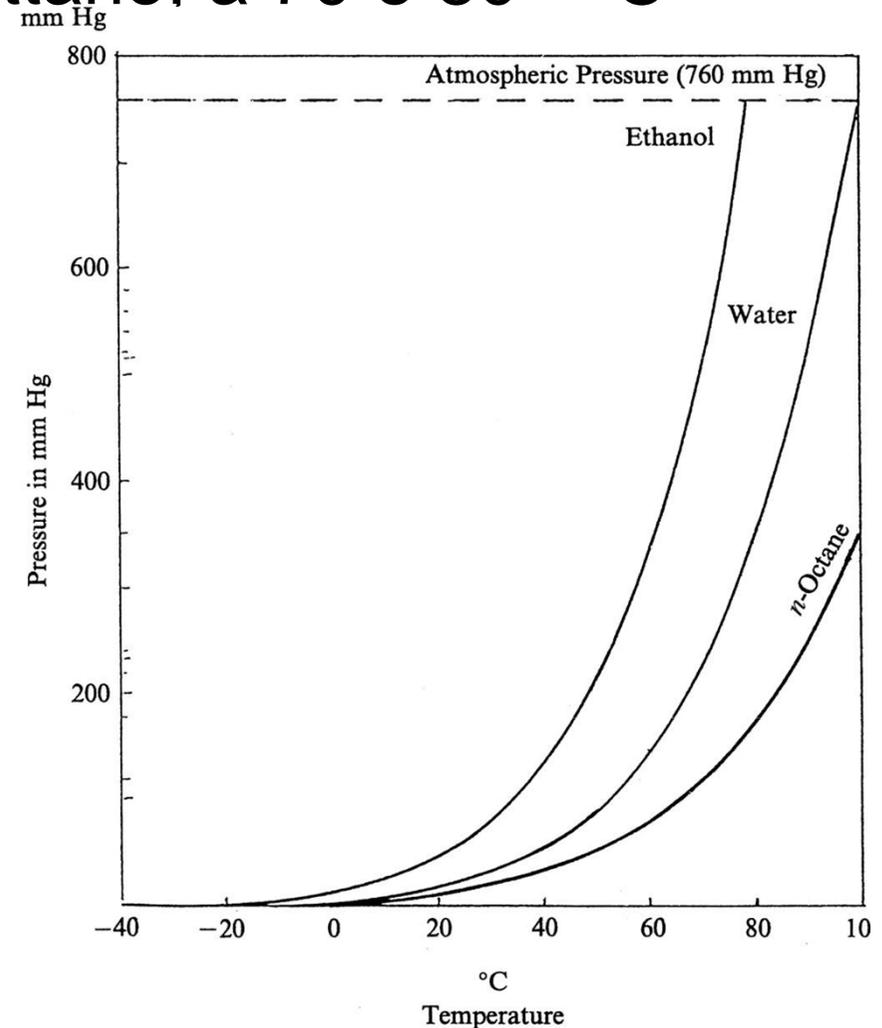
$\alpha = p^\circ A / p^\circ B$ rapporto tra pressioni di vapore
all'equilibrio delle sostanze A e B a data T.

Miscele binarie

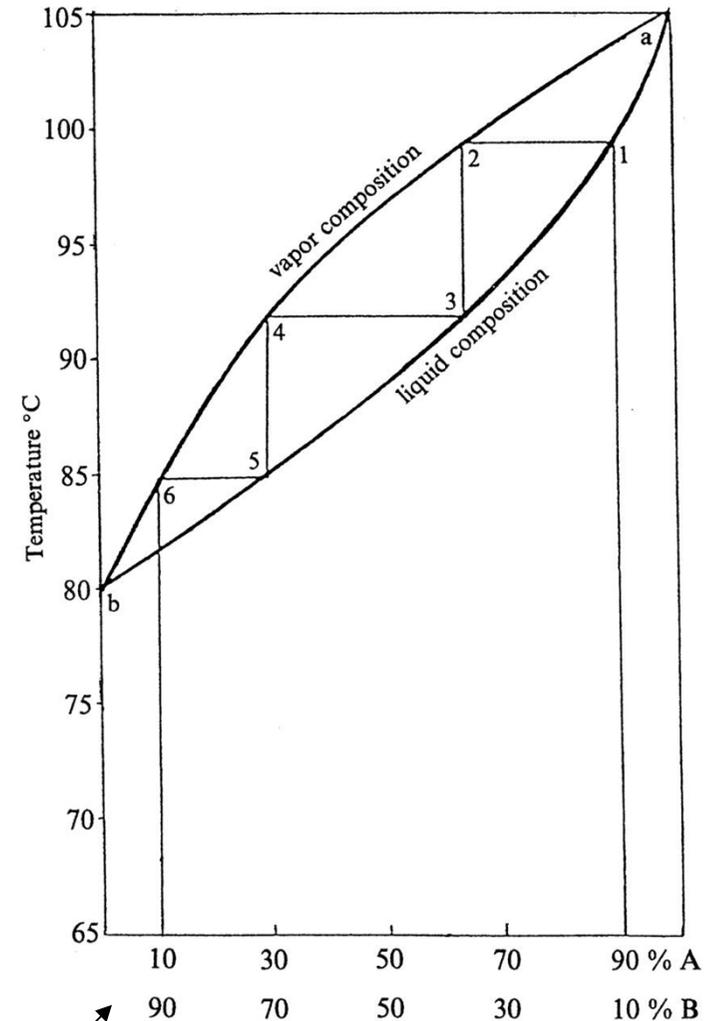
Dalla figura si possono derivare α per misure acqua-etanolo e etanolo n-ottano, a 70 e 80 ° C

Etanolo-acqua $\alpha_{70} = 2,2$ $\alpha_{80} = 2,3$
Etanolo-ottano $\alpha_{70} = 4,3$ $\alpha_{80} = 4,5$

<http://www.dipchi.unict.it/wp-content/uploads/2012/02/Diagrammi-di-Fase.pdf>



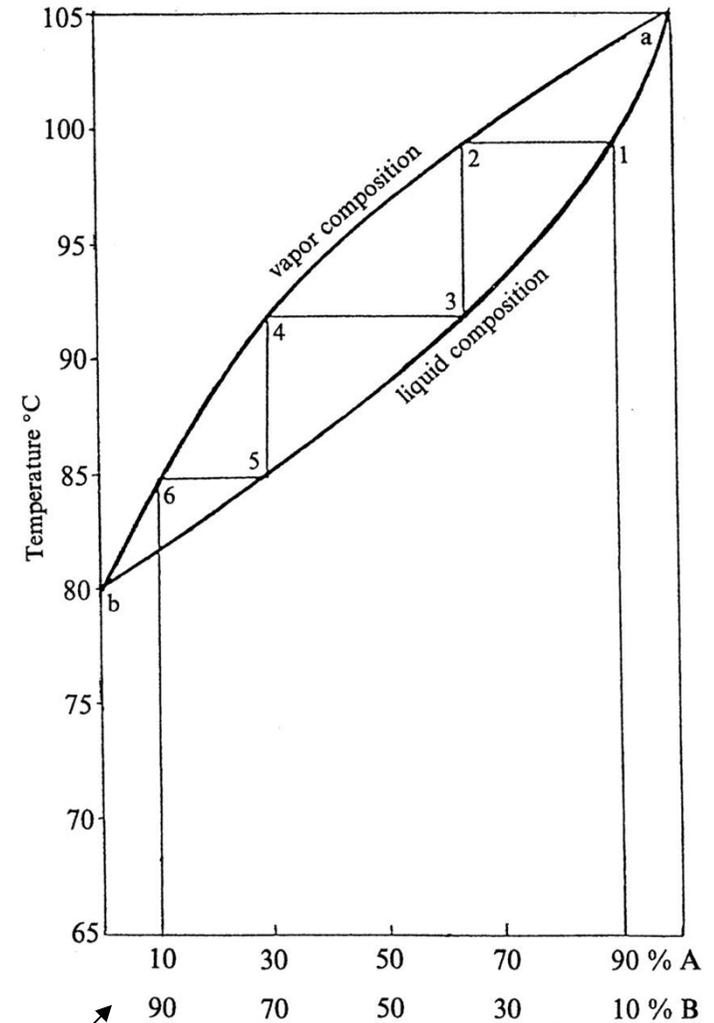
- Se la fase di vapore di un processo di distillazione è condensata, otteniamo una fase liquida con una concentrazione più elevata nella componente più volatile, rispetto alla miscela iniziale



Composizioni della fase liquida e solida di una miscela

Composition of the Phases
 a: boiling point of pure A
 b: boiling point of pure B

- A partire da un volume grande di miscela originaria, raccogliamo piccolo volume di distillato, (arricchito in B).
- Nell'esempio 3 stadi teorici (piatti) per arricchire B dal 10 al 90%.

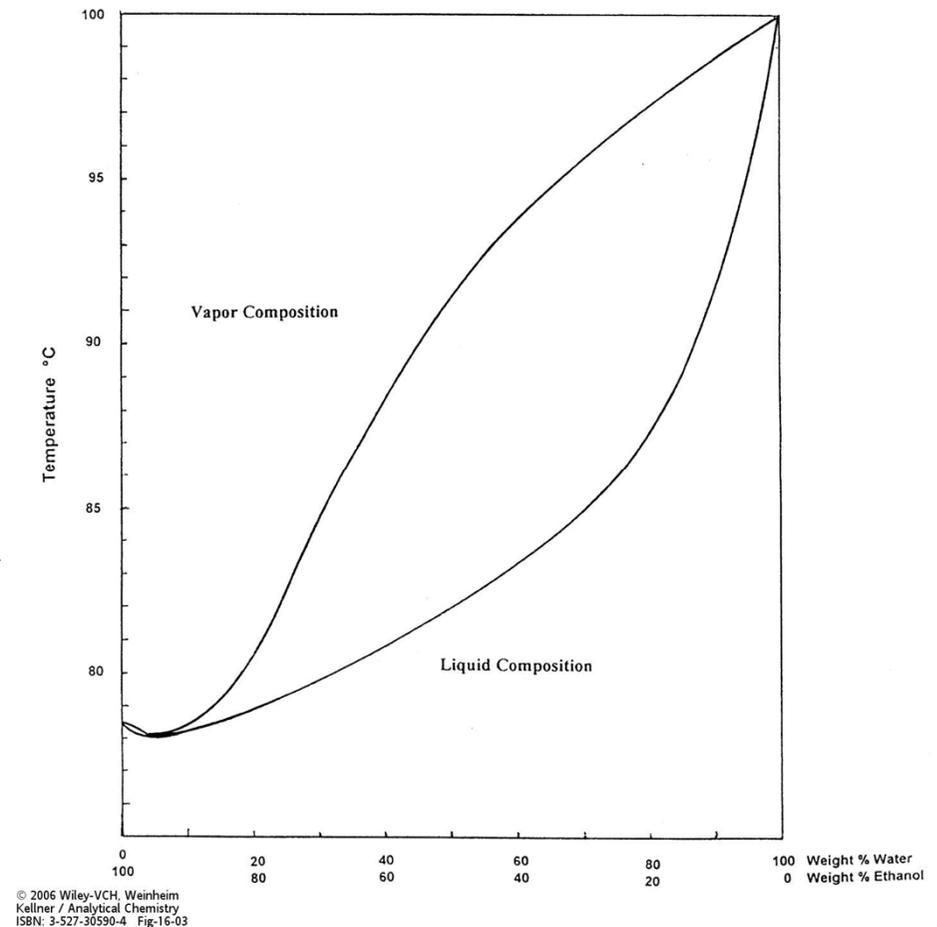


Composizioni della fase liquida e solida di una miscela

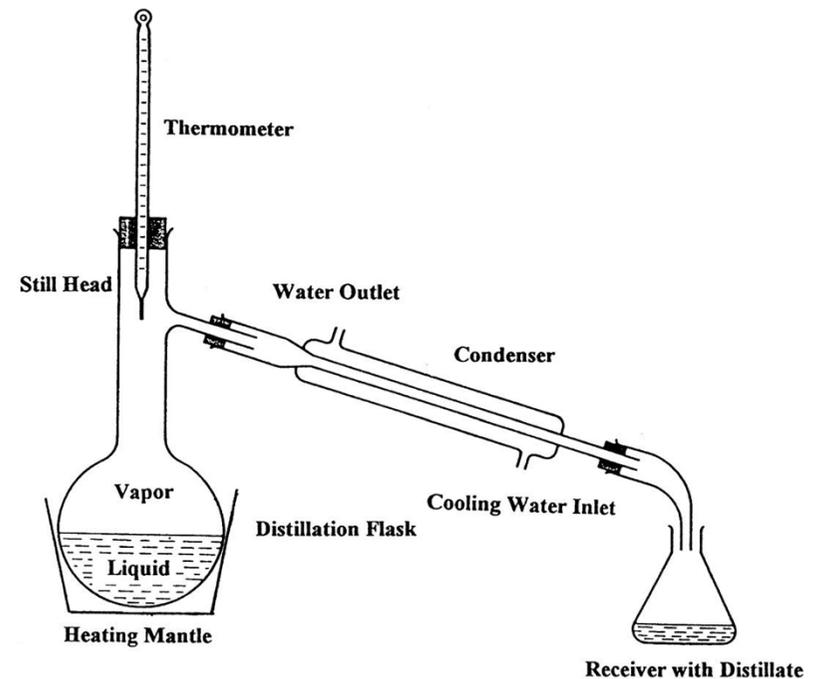
Composition of the Phases
 a: boiling point of pure A
 b: boiling point of pure B

Diagramma della miscela binaria acqua-etanolo

- Non è sempre possibile ottenere componente puro.
- Esiste un punto di ebollizione minimo, miscela azeotropica 96% etanolo.

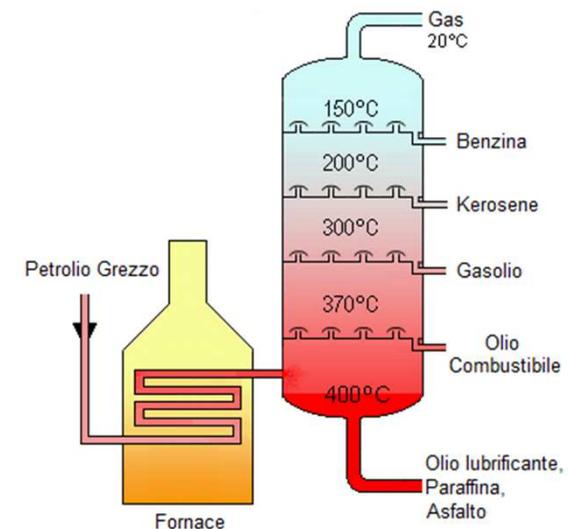


- Es. *HCl* a ebollizione costante, si prepara con apparato di distillazione e può esser usato come standard per titolazioni ac./ba. È preparato da *HCl* ca. 38% per distillazione a 3-4 mL min⁻¹ eliminando il primo 75% e l'ultimo 5-10% di distillato. Al livello del mare (1013 hPa) contiene 20,221% di *HCl* w/w



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-04

Si possono avere sistemi in cui si hanno stadi successivi nel processo di distillazione, come ad esempio nei piatti di una colonna in cui avviene la separazione delle componenti idrocarburiche leggere dal petrolio greggio in colonne/torri di distillazione.





<http://report.eni.com/factbook-2013/it/i-settori/refining-marketing/attivita-raffinazione.html>

<http://report.eni.com/annual-report-2015/it/>

La distillazione gioca un ruolo importante in chimica analitica, ad esempio:

- Nell'analisi dell'**osmio** da campioni di rocce (estratto in Bromo liquido e purificata in microdistillazione)
- **Cianuri** da acque/scarichi (HCN rilasciato per trattamento acido a alta T e intrappolato in soluzioni basiche).
 - **Generate HCN from sample matrix**
 - **Method parameters define CN "species"**
 - **HCN is separated by:**
 - Manual distillation
 - Automated distillation
 - Gas diffusion
 - **Measure CN**



Macro Distillation

<http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/4070.pdf>

<http://ctntes.arpa.piemonte.it/Raccolta%20Metodi%202003/html/frame/commenti/compostiiinorganici.htm>

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9010c.pdf>

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9014.pdf>

Teoria dei piatti teorici per la distillazione

In apparecchiatura sofisticata per la distillazione (colonne di distillazione) i diversi step di evaporazione e condensazione si sovrappongono, e si raggiunge una migliorata efficienza di separazione. Gli stadi individuali immaginari, di cui sono costituiti i processi di distillazione avanzati, sono chiamati ***piatti teorici***.

Teoria dei piatti teorici per la distillazione (2)

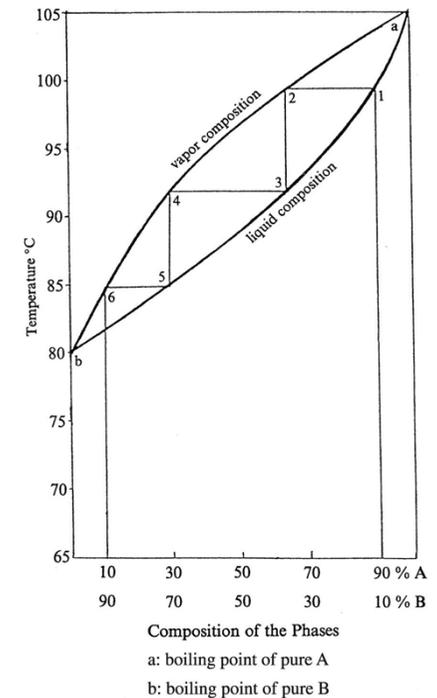
Un piatto teorico può essere definito come il dispositivo immaginario che produce la stessa differenza in composizione che esiste all'equilibrio tra una miscela liquida e il suo vapore.

Una qualsiasi parte della colonna che produce un arricchimento in composizione dal punto 1 a 2, da 3 a 4 e da 5 a 6 è un piatto teorico.

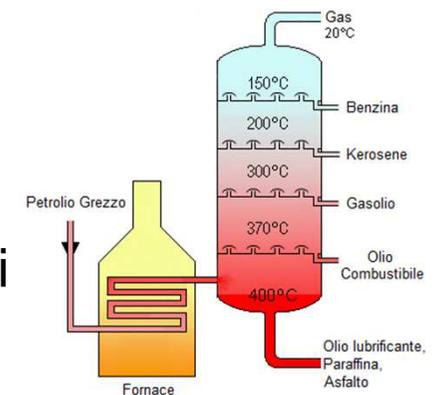
L'idea è di costruire piatti immaginari nella colonna in cui il distillato è in equilibrio con il suo vapore.

Per arricchire il componente B da 10 a 90%

Son serviti tre step e immaginiamo piatti in una colonna in cui miscele al 63.5%, 70.0% e 90% della componente volatile B sono in equilibrio con la loro fase liquida. **Nella realtà la variazione della concentrazione della componente più volatile è continua nella colonna di distillazione.** Inoltre i valori di altezza di ciascun piatto piatto sono influenzati dal riflusso (dal distillato che ricondensa ritornando al recipiente della miscela di partenza)



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.16-02

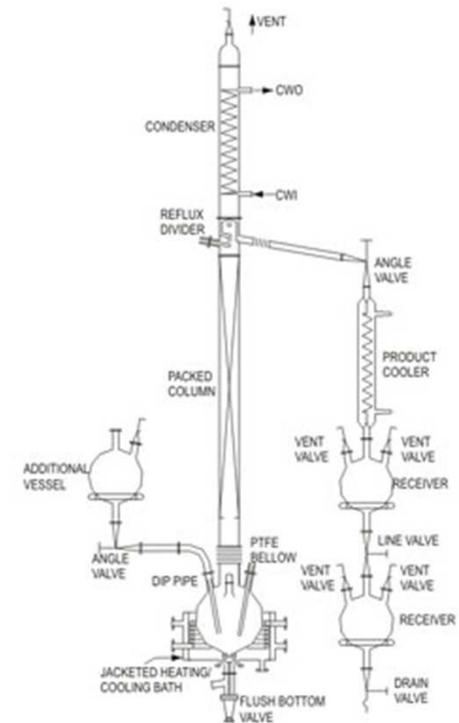


Teoria dei piatti teorici per la distillazione (3)

L'efficienza dei piatti è data dal rapporto tra i piatti teorici e i piatti reali e in pratica varia tra il 50 e il 70 %.

Le prestazioni di una colonna dipendono dalla sua altezza e dal numero di piatti. Una misura dell'efficienza di separazione è l'altezza equivalente al piatto teorico (HETP *height equivalent to a theoretical plate*). Si possono realizzare in colonne distillazione HETP di 1-60 cm.

Es. una colonna con altezza di 50 cm può produrre 10 piatti teorici con HETP di 5 cm.

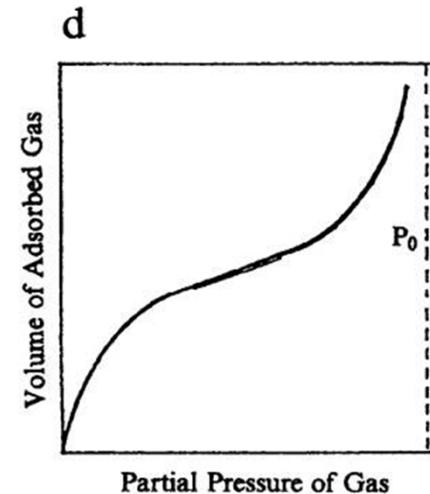
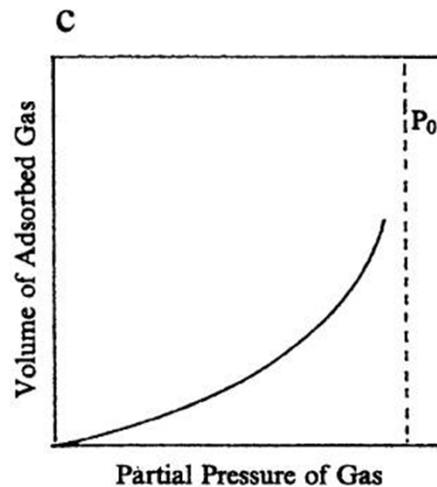
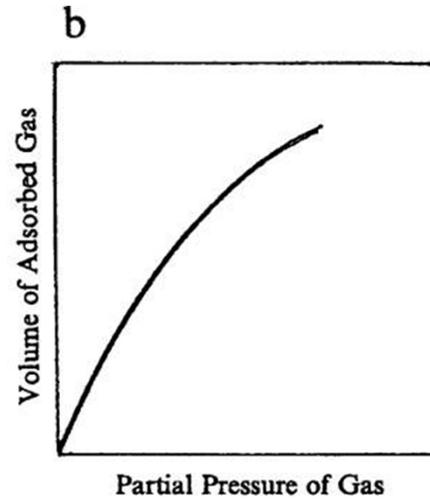
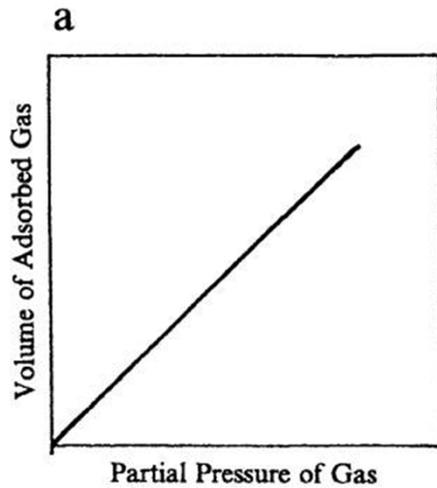


Sistemi gas solido

- Le superfici solide (*adsorbenti*) possono legare molecole di gas con cui entrano in contatto (adsorbati); è il fenomeno dell'**adsorbimento**. Accade sulle superfici esterne o interne del solido (es. pori, canali capillari, crepe). Il fenomeno inverso è il **desorbimento**. Si basa in generale su forze di attrazione fisiche (es. interazioni di Van der Waals).
- L'adsorbimento chimico (chemisorbimento) accade quando sono coinvolte forze chimiche; si verifica di solito a T elevate, perché è richiesta un'energia di attivazione, ed è in genere più lento dell'adsorbimento fisico.

Isoterme di adsorbimento

- Il quantitativo di gas adsorbito si esprime come volume di gas adsorbito a T e P standard, e la distribuzione di una specie chimica tra il solido e la fase gassosa è descritto da isoterme di adsorbimento (a temperatura costante), in cui il volume di gas adsorbito è riportato vs la pressione parziale della sostanza. Si hanno V_A maggiori assorbiti a p_A maggiori e minori V_A adsorbiti a T elevate



- a) Caso ideale
 b) Saturazione
 c) Caso in cui il gas condensa a P_0
 d) = (a)+(b)+(c)

P_0 : Gas Pressure where a gas liquifies

Rilevanza analitica dell'adsorbimento

- Assorbimento di gas su **carboni attivi** è usato routinariamente per la pulizia di aria contaminata ed ha un ruolo nella rimozione di gas tossici (maschere antigas) e al clean up delle emissioni di inceneritori.
- L'adsorbimento di gas su **supporto solido** è usato per determinazioni di inquinanti e sostanze pericolose (igiene industriale) e come mezzo di campionamento per sistemi "*purge and trap*". Si impiegano (**gel di silice, allumina, polimeri porosi, PUF**), per il campionamento da cui vengono poi desorbiti chimicamente o termicamente (evaporazione *flash*).

ACTIVATED CARBON INJECTION SYSTEMS

- As a leader in purification processes, XXXX Activated Carbon designs activated carbon injection (ACI) systems for a variety of needs.
- ACI systems have long been recognized as an effective and cost efficient way to reduce mercury emissions from coal-fired boiler flue gases. These systems pneumatically inject [powdered activated carbon](#) (PAC) from a storage silo into the [flue gas](#) ductwork of a coal-fired power plant or cement kiln.

www.3m.com/3M/en_US/worker-health-safety-us/personal-protective-equipment/



Reusable Respirators & Parts

Full Facepiece Respirators

Half Facepiece Respirators

Cartridges & Filters

Replacement Parts & Accessories



Welding Safety

Welding Helmets

Welding Respiratory Systems

Replacement Parts & Accessories

Materiali adsorbenti comuni

In analitica, adsorbimento e desorbimento preferibilmente devono essere reversibili (raro se chemisorbimento, e spesso anche parziale per ad. fisico) -> materiali speciali con proprietà controllate e riproducibili.

Forma della superficie (porosa o meno) e area superficiale ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ di adsorbente) determinano le proprietà dell'adsorbente.

Materiali dovrebbero avere elevate aree superficiali (oltre $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ di adsorbente) e porosità controllata.

Materiali adsorbenti comuni (2)

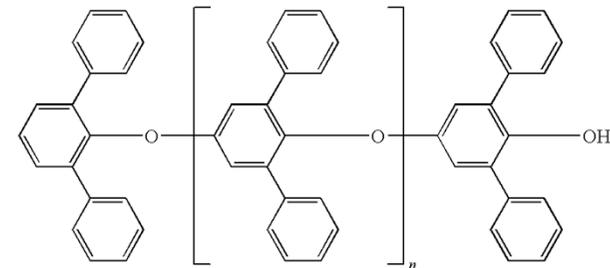
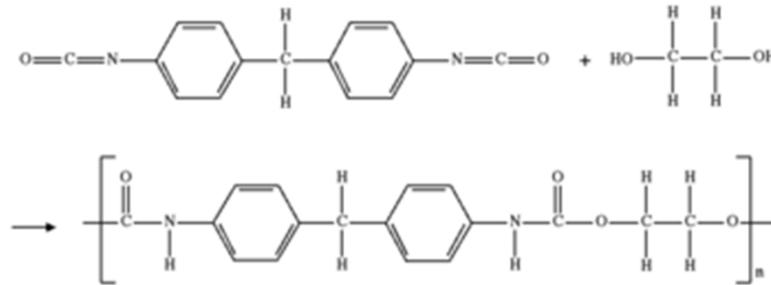
Carbone attivo, modificato fisicamente o chimicamente per renderlo meno reattivo

Gel di silice o allumina modificati

Sintetici: polimeri porosi (Tenax, Porapak, Chromosorbs e XAD)

Es. polimeri porosi Tenax basati su 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide

PUF



urethane groups -NH-C(=O)-O-
link the molecular units.

Nell'analisi elementare la determinazione del mercurio nella spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi si basa sull'adsorbimento e arricchimento di Hg su superfici d'oro in cui si forma un amalgama. L'Hg viene poi rilasciato per riscaldamento.