

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2019-20)

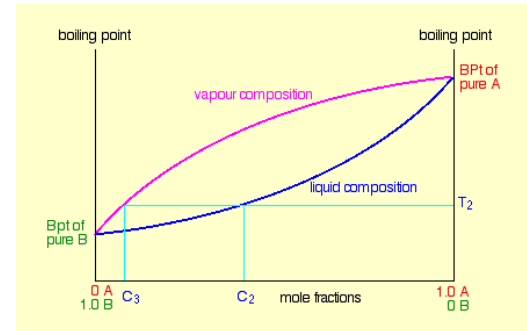
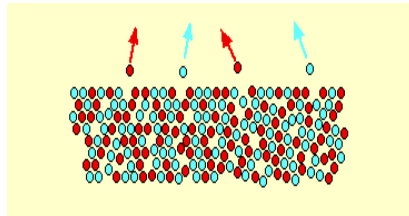
8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

EQUILIBRI TRA FASI ETEROGENEE

INTRODUZIONE

Il chimico analitico è interessato a sistemi eterogenei primariamente dal punto di vista dello sviluppo di tecniche di separazione.

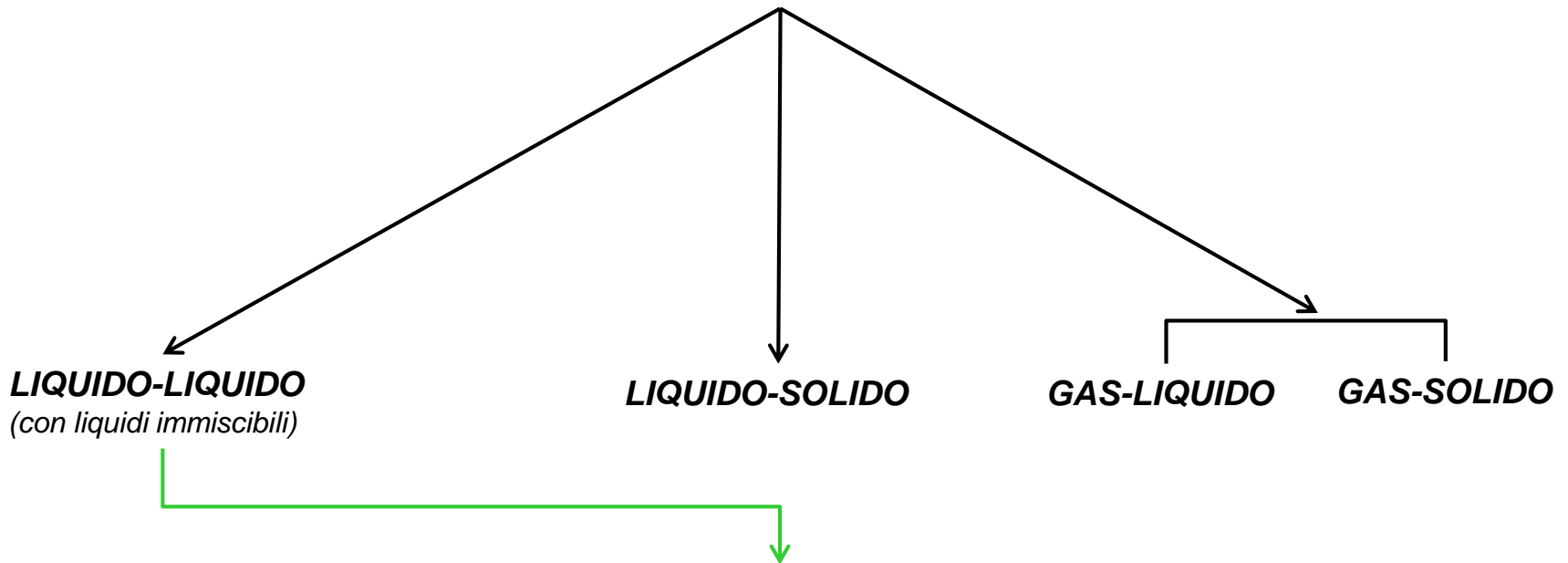
*Nelle **separazioni di fase all'equilibrio** (es. un liquido in equilibrio con il suo vapore), le fasi sono costituite da miscele in cui la sostanza di interesse rappresenta una componente maggiore; la composizione delle fasi è espressa come frazioni molari*



*Nell'**equilibrio di distribuzione**, le fasi sono costituite principalmente da componenti diversi dall'analita. L'analita non è la componente maggiore e la composizione della fase è convenientemente espressa in termini di concentrazione dell'analita (e.g. mol l⁻¹)*



Tipologie di equilibri eterogenei



E' la modalità di separazione più datata, al giorno d'oggi la maggior parte delle tecniche di separazione liquido-liquido utilizzate a scopi analitici sono cadute in disuso perché sostituite da tecniche più efficienti, che richiedono meno tempo e quantità di solvente molto modeste o addirittura nessun solvente.

In campo analitico viene ancora utilizzata per l'estrazione o la purificazione dei metalli.

Questa tecnica è ancora molto utilizzata per la separazione di prodotti di sintesi organica.

Curiosità: *il processo PUREX (PLutonium/URanium EXtraction process) viene utilizzato per il recupero di combustibili nucleari spenti. Il plutonio e l'uranio vengono separati dagli altri prodotti di fissione dissoluzione in acido nitrico e successiva estrazione con un opportuno solvente organico in cui migrano solo i due elementi e non gli altri prodotti di fissione.*

Equilibri Liquido-Liquido

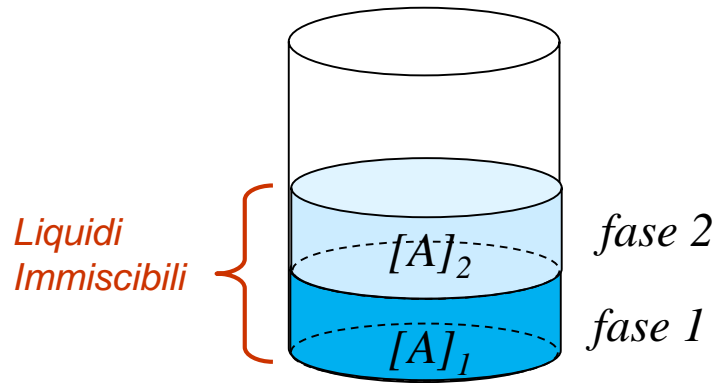
L'entità con cui soluti, sia inorganici che organici, si distribuiscono tra due liquidi immiscibili può essere molto varia, e queste differenze sono state impiegate per decenni per realizzare separazioni di specie chimiche.

- *Una delle più comuni separazioni semplici;*
- *L'attrezzatura è semplice (imbuti separatori o fiale (vial) + siringhe);*
- *I due liquidi **devono essere immiscibili** (formare due fasi distinte);*
- *Molto spesso una delle due fasi è acqua (o tampone acquoso) e l'altra un solvente organico poco polare*

L'estrazione si utilizza per separare il composto di interesse (l'analita/i) da altri composti che compongono la matrice (campione = analita/i + matrice).

segue →

La **ripartizione (o partizione)** del soluto **A** tra due fasi chimiche (**1 e 2**) è descritta tramite la costante di equilibrio K .



La costante K di questo particolare equilibrio viene denominata **costante di partizione K_d** e si esprime come:

$$K_d = \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

La costante K_d è correlata alla **costante termodinamica di distribuzione K_d'** dalla seguente equazione:

$$K_d' = K_d (\gamma_{fase 2} / \gamma_{fase 1})$$

dove γ sono i coefficienti di attività delle due fasi

segue →

Esempi:

- fase 1 = H_2O , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 ;
- fase 2 = Et_2O , etere di petrolio, $AcOEt$, toluene, esano

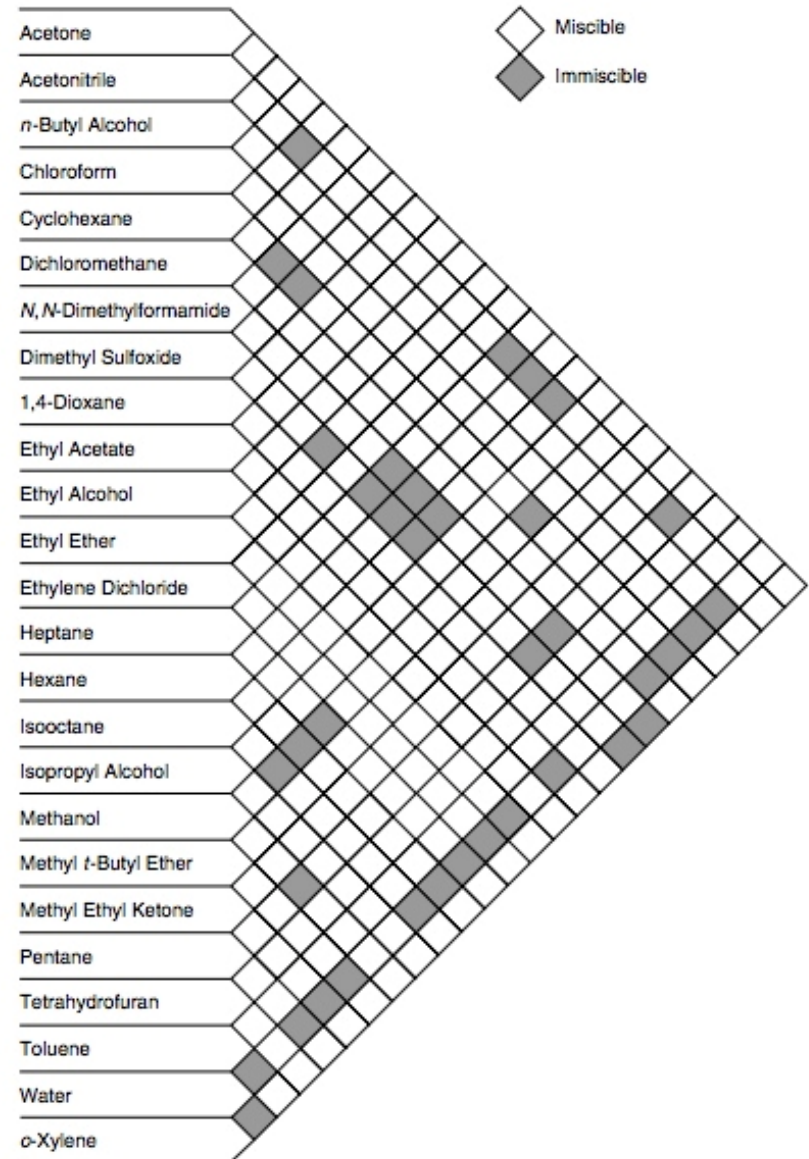


Figure 2.12. Solvent miscibility chart. (Reprinted with permission from Ref. 39. Copyright © 2002 Honeywell Burdick & Jackson.) Available online at

Efficienza Di Estrazione:

si può determinare la frazione di moli di A rimanenti nella fase 1 dopo una estrazione conoscendo il valore di K_d e i volumi delle due fasi.

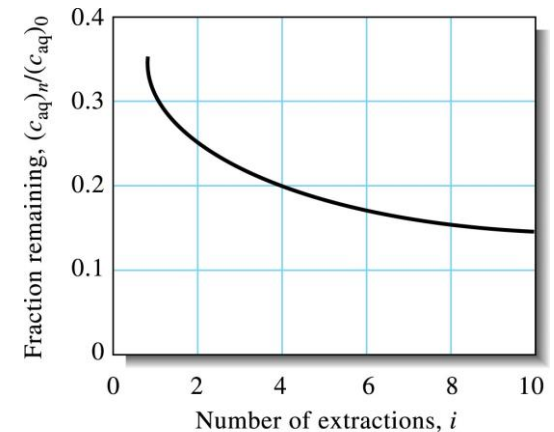


$$q = \frac{V_1}{(V_1 + K_d \cdot V_2)}$$

dove: q = frazione delle moli di **s** (soluto) rimanente nella fase 1
 $= r/n$ = moli rimanenti nella fase 1 / moli iniziali / totali
 V_1 = volume della fase 1
 V_2 = volume della fase 2
 K_d = coefficiente di partizione

Procedendo con estrazioni ripetute e **assumendo V_2 costante**, ogni estrazione rimuove la stessa frazione di composto. La frazione di **A** rimanente nella fase 1 dopo **n** estrazioni è:

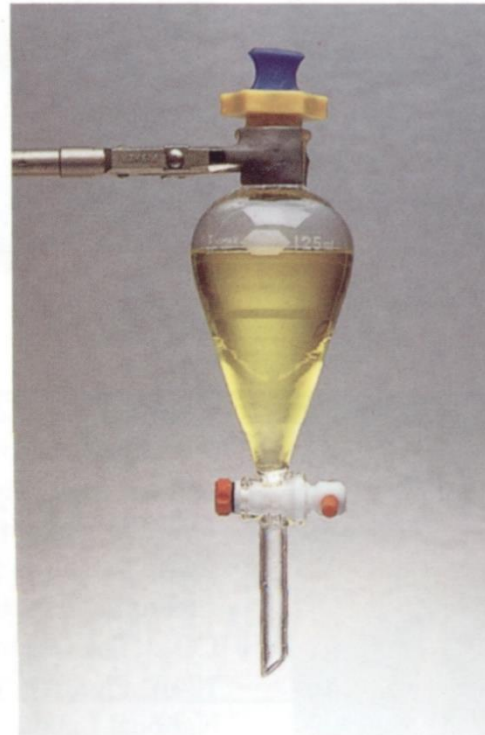
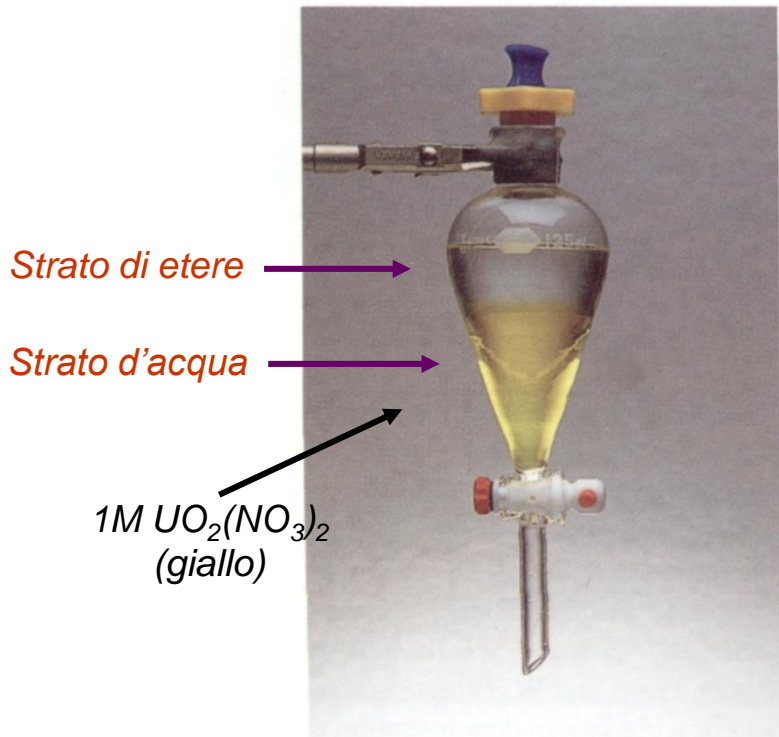
$$q_n = \left(\frac{V_1}{(V_1 + K_d \cdot V_2)} \right)^n$$



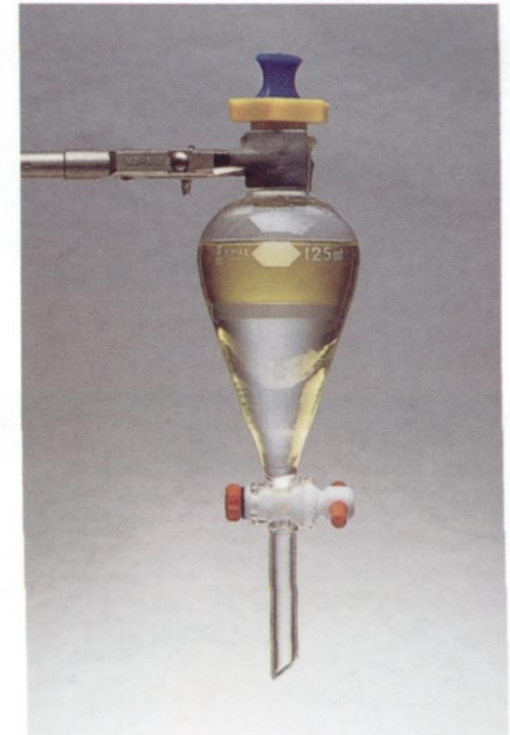
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

segue →

Esempio di Efficienza Di Estrazione:



Dopo il mescolamento,
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ si distribuisce in
entrambi gli strati



Dopo 8 estrazioni,
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ è stato
rimosso dall'acqua

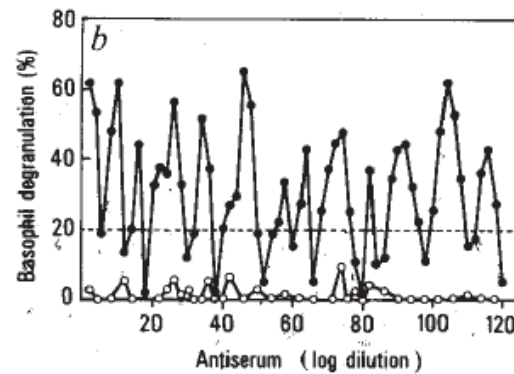
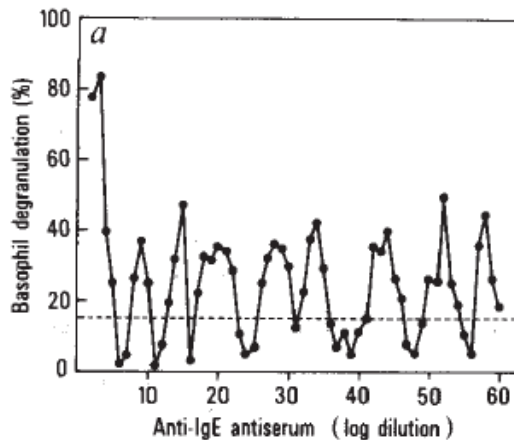
segue →

Cosa accade se $n \rightarrow \infty$?

la quantità di s che rimane nella fase 1 $\rightarrow 0$ (la soluzione è infinitamente diluita).

This Situation Created a Strange Saga in Science – Water Memory

- a founding principal of homeopathic medicine
- the claim is that water *remembers* the activity of the drug after it has been removed



Nature (1988) 333:816-818

Authors' claim to still observe antibody activity even after a 1×10^{120} fold dilution.

Less than 1 molecule is present with a 1×10^{14} dilution

Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE

E. Davenas, F. Beauvais, J. Amara, M. Oberbaum, B. Robinson, A. Miadonnai, A. Tedeschi, B. Pomeranz, P. Fortner, P. Belon, J. Sainte-Laudy, B. Poitevin & J. Benveniste

Nature 333, 816–818 (30 June 1988)

doi:10.1038/333816a0

Download Citation

Received: 24 August 1987

Accepted: 13 June 1988

Published online: 30 June 1988

Scientific Paper

Human basophil degranulation is not triggered by very dilute antiserum against human IgE

S. J. Hirst, N. A. Hayes, J. Burridge, F. L. Pearce & J. C. Foreman

Nature 366, 525–527 (09 December 1993)

doi:10.1038/366525a0

Download Citation

Received: 16 April 1993

Accepted: 22 October 1993

Published online: 09 December 1993

segue →

Esempio 1:

Il Soluto A ha una $K_d = 3$ per un'estrazione tra acqua (fase 1) e diclorometano (fase 2).

Se 100 mL di una soluzione 0.01M di A in acqua sono sottoposti ad estrazione per una volta con 500 mL diclorometano, che frazione sarà estratta?

Soluzione:

prima si determina la frazione NON estratta (q):

$$q_n = \left(\frac{V_1}{(V_1 + K_d \cdot V_2)} \right)^n = \left(\frac{100}{(100 + 3 \cdot 500)} \right)^1 = 0.062 = 6.2 \%$$

La frazione di **s** estratta (p) è uguale a:

$$p = 1 - q = 1 - 0.062 = 0.938 = 93.8 \%$$

segue →

Esempio 2:

Il Soluto A ha una $K_d = 3$ per un'estrazione tra acqua (fase 1) e diclorometano (fase 2). (**come esempio 1**)

Se 100 mL di una soluzione 0.01M di A in acqua (**come esempio 1**) sono sottoposti ad estrazione **per 5 volte con 100 mL** diclorometano, che frazione sarà estratta?

Soluzione:

prima si determina la frazione NON estratta (**q**):

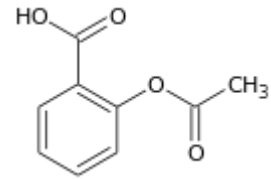
$$q_n = \left(\frac{V_1}{(V_1 + K_d \cdot V_2)} \right)^n = \left(\frac{100}{(100 + 3 \cdot 100)} \right)^5 = 0.00098 = 0.098 \%$$

La frazione di **s** estratta (**p**) è uguale a:

$$p = 1 - q = 1 - 0.00098 = 0.99902 = 99.902 \%$$

Conclusione: per lo stesso volume totale di diclorometano (500 mL), si estrae più A se si impiegano molte piccole porzioni di diclorometano piuttosto che una unica grande aliquota.

Effetto del pH sulle estrazioni:



➤ Per acidi (HA) e Basi (B) deboli

- Le forme protonate e non-protonate usualmente hanno diversi coefficienti di partizione (K_d)
- Forme con carica (A^- or BH^+) NON saranno estratte in fase organica
- Forme neutre (HA or B) saranno estratte

➤ La partizione è descritta in termini del quantitativo totale di sostanza (Total Amount of a Substance)

- Le concentrazioni individuali di B & BH^+ o HA & A^- sono più difficili da determinare
- La Partizione non dipende dalla forma in entrambe le fasi
- E' descritta dal **Coefficiente di Distribuzione (D)**

$$D = \frac{\text{Concentrazione totale di A nella fase 2}}{\text{Concentrazione totale di A nella fase 1}}$$

segue →

➤ **La distribuzione di una base o di un acido deboli sono pH dipendenti**

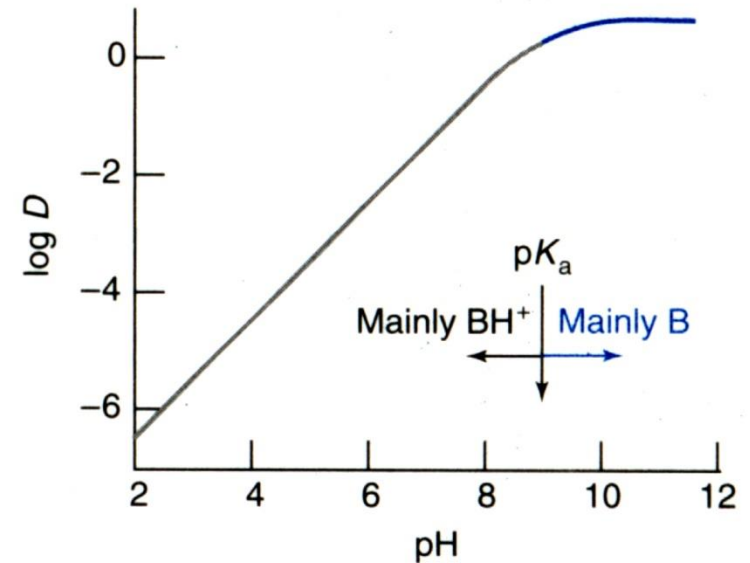
Per una base debole (B) per la quale BH^+ esiste solo nella fase 1:

$$D = \frac{\text{Concentrazione totale di A nella fase 2}}{\text{Concentrazione totale di A nella fase 1}}$$



$$K_{d(BH^+)} = \frac{0}{[BH^+]_1} = 0$$

$$D = \frac{[B]_2}{[B]_1 + [BH^+]_1}$$



segue →

Sostituendo le definizioni di K_a e $K_{d(B)}$ in D :

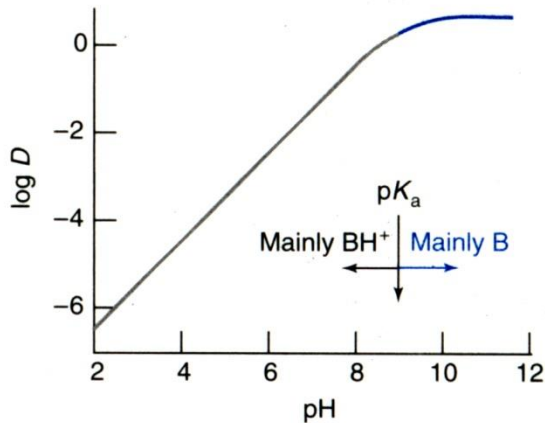
$$D = \frac{[B]_2}{[B]_1 + [BH^+]_1}$$

$$K_{d(B)} = \frac{[B]_2}{[B]_1}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]}$$

(coefficiente di partizione)

(costante di equilibrio)



$$D = \frac{K_{d(B)} K_a}{K_a + [H^+]}$$

D è direttamente correlato a $[H^+]$

segue →

Una simile espressione può essere utilizzata per un acido debole HA:

$$D = \frac{K_{d(HA)} [H^+]}{K_a + [H^+]}$$

dove: $K_{d(HA)} = \frac{[HA]_2}{[HA]_1}$

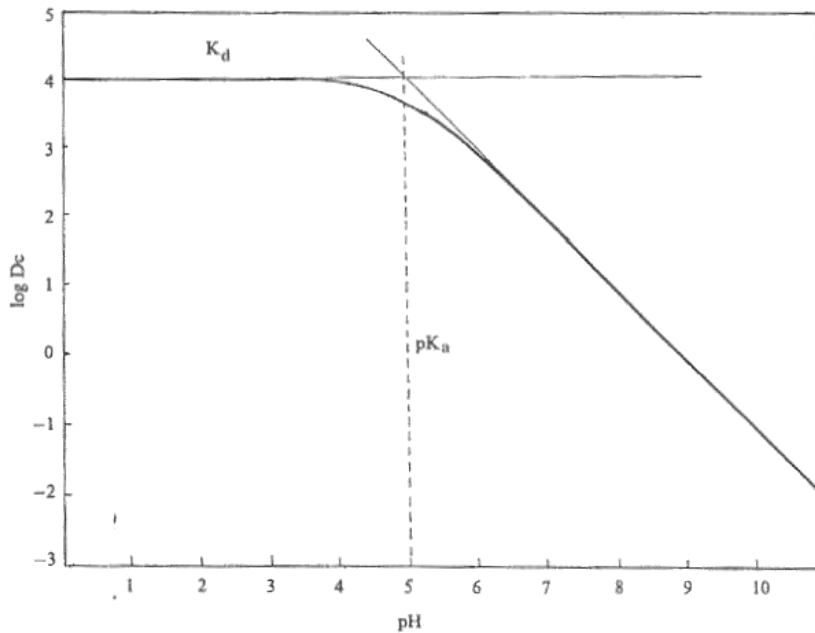


Figure 14.1. Distribution ratio as a function of pH in the partitioning of hypothetical carboxylic acid ($pK_a/5$) between on organic phase and aqueous buffer solution ($K_d = 10^4$)

Quando $[H^+] \gg K_a$, $D \approx K_{d(HA)}$

segue →

> **La possibilità di modificare - attraverso il pH - il rapporto di distribuzione di un acido debole o di una base debole, è utile per selezionare le condizioni che estrarranno alcuni composti ma non altri.**

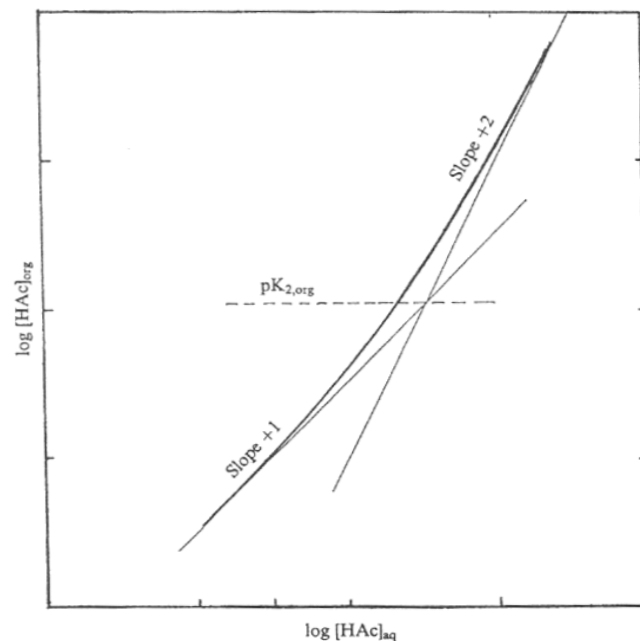
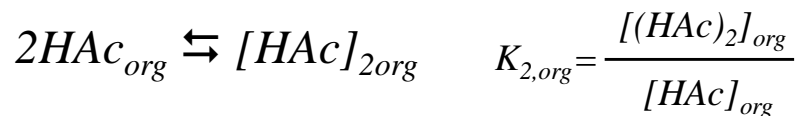
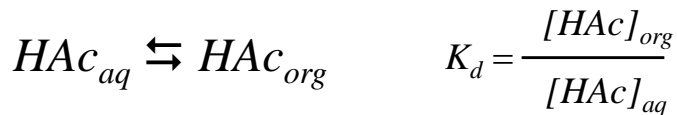
- Usare pH bassi per estrarre HA ma non BH⁺ (estrazione di acidi deboli)

- Usare pH elevati per estrarre B ma non A⁻ (estrazione di basi deboli)

Esempio:

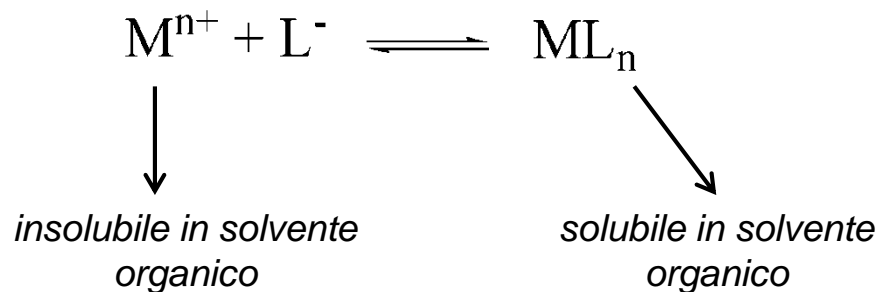
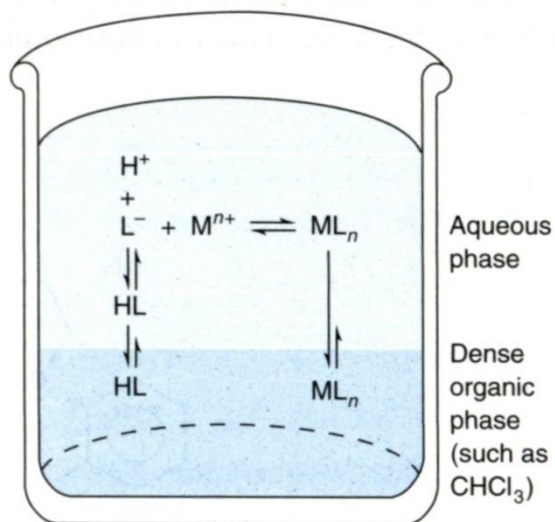
La specie estratta polimerizza in fase organica: l'acido acetico in un solvente organico non polare dimerizza

Figure 14.2. Hypothetical extraction of acetic acid from an aqueous phase into an organic solvent in which the acid forms a dimeric species

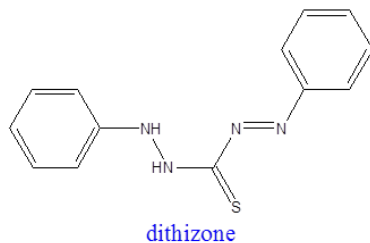
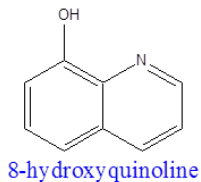
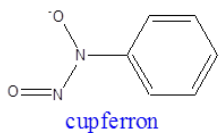


Estrazioni con agenti chelanti per metalli:

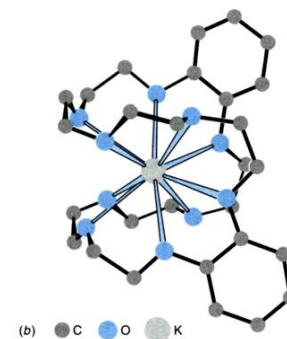
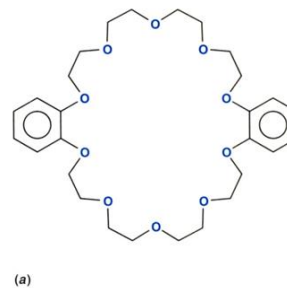
Ioni metallici possono essere separati l'uno dall'altro usando vari agenti complessanti organici che rendono il metallo solubile in solvente organico.



Agenti complessanti comuni:

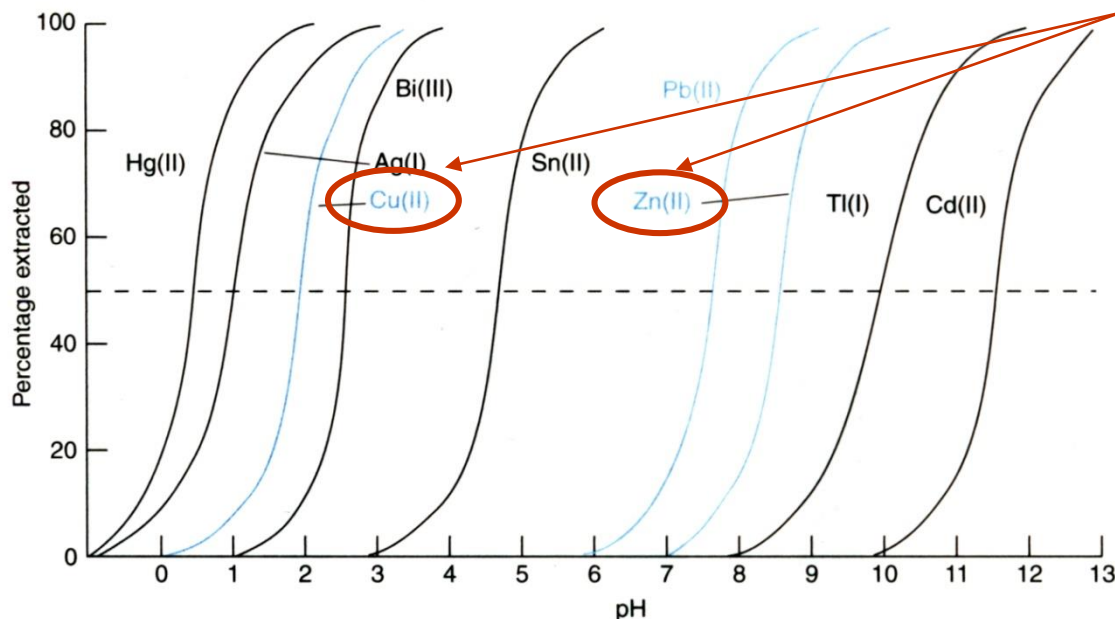


Crown ethers



segue →

- **Molti agenti complessanti si legano a una varietà di metalli:**
 - *Differente forza e costanti di equilibrio*
- **L'estrazione di uno ione metallico può esser resa selettiva per un particolare metallo attraverso:**
 - *La scelta di un agente complessante con elevata affinità per quel metallo (piccola K)*
 - *La regolazione del pH nell'estrazione*



Cu²⁺ è estratto completamente dalla soluzione a pH 5 mentre lo Zn²⁺ rimane nella soluzione acquosa.

Selettività del pH per il ditizione per l'estrazione di ioni metallici

Equilibri Liquido-Solido

- Anche la partizione degli analiti tra liquido e solido è governata da una **costante di equilibrio**;
- E' possibile sia il trasferimento degli **analiti da una matrice solida ad una liquida** che il trasferimento selettivo di **analiti da una matrice liquida ad una solida**;
- **A volte è difficile classificare** l'equilibrio come liquido-liquido o liquido-solido: ad es. un **polimero altamente viscoso** può essere ancora considerato un liquido? e se si si può ancora considerarlo un liquido se è **supportato su una matrice solida** come ad es. la silice?;
- **Lo scambio ionico è un caso particolare: le resine a scambio ionico potrebbero essere considerate una matrice solida oppure un argomento a sé stante.**

N.B: l'illustrazione estesa dei tipi di estrazione liquido-solido a scopi analitici verrà trattata in seguito per quanto riguarda il pre-trattamento e la purificazione del campione...to be continued...

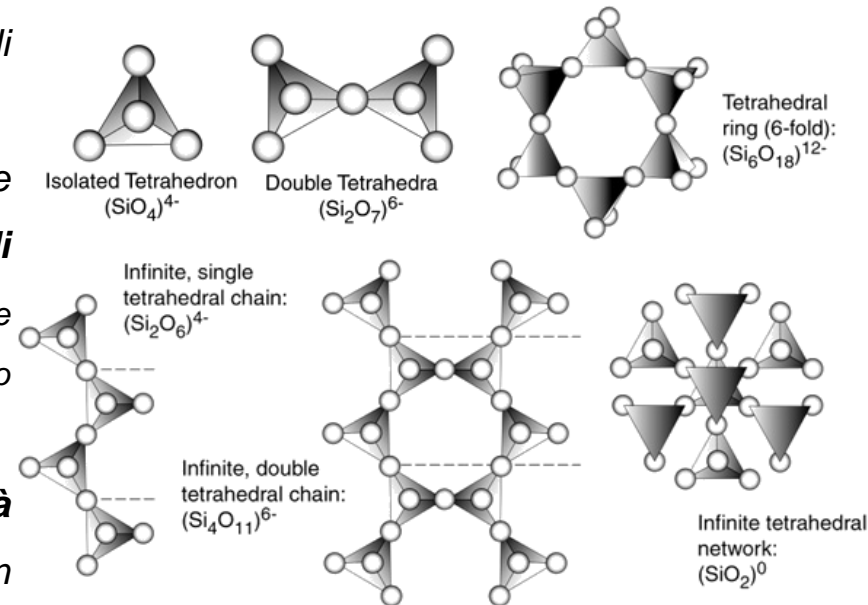
➤ Scambio ionico

- La solubilità per solidi cristallini è una proprietà ben definita: la maggior parte dei solidi cristallini si dissocia in soluzione acquosa per dare anioni e cationi;
- Molti minerali si comportano spesso diversamente: l'anione (es. silicati) è parte di una struttura cristallina rigida e insolubile (matrice) e i cationi sono presenti solo per compensare gli eccessi di carica negativa della matrice.



Nella dissoluzione i dipoli sono facilmente rotti dai dipoli dell'acqua (simile scioglie simile):

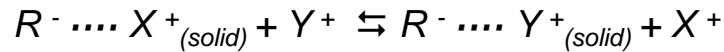
- i **cationi** occupano interstizi e cavità del reticolo e possono esser **facilmente rimpiazzati da cationi di simile carica e dimensioni** (cationi con carica elevata e piccolo raggio, meglio trattenuti su superficie della matrice rispetto a cationi con carica bassa e grande raggio ionico).
- **Argille (stechiometria non definita) hanno solubilità bassa ma possono scambiare cationi nel reticolo con cationi in una soluzione acquosa: processo di scambio ionico.**



segue →

➤ **Processo di scambio ionico**

Il processo di scambio ionico può essere espresso dal seguente equilibrio:



con la seguente costante di equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{Y^+_R [X]^+}{X^+_R [Y]^+}$$

dove X^+_R e Y^+_R sono le frazioni di siti occupati da X^+ e Y^+ rispettivamente.

Nei laboratori usualmente gli scambiatori ionici naturali (argille e zeoliti) sono sostituiti da prodotti organici di sintesi, **resine per scambio ionico**. Le **resine di scambio anionico e cationico sono commercializzate con diverse dimensioni** (numero di mesh) e nomi commerciali (Dowex, Amberlite etc.)

Cosa significa "mesh"?

ad esempio in una zanzariera si possono contare "i buchi" per centimetro. Il numero di buchi per centimetro è il numero di mesh della zanzariera.

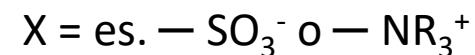
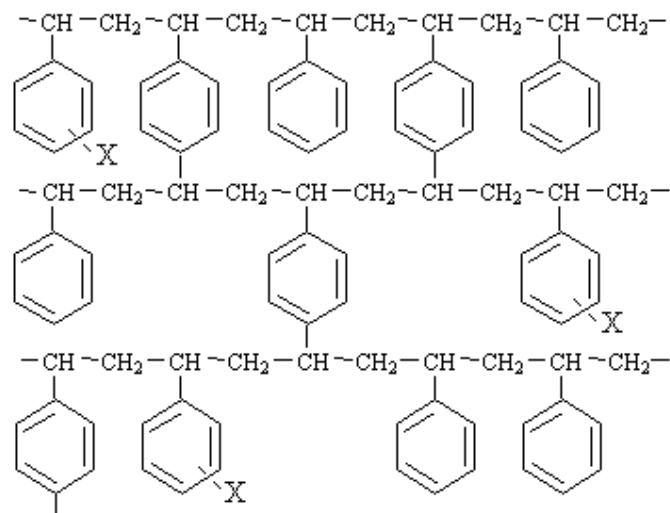
Sieve Mesh #	Inches	Microns	Typical Material
14	.0555	1400	-
28	.028	700	Beach Sand
60	.0098	250	Fine Sand
100	.0059	150	-
200	.0029	74	Portland Cement
325	.0017	44	Silt
400	.0015	37	Plant Pollen
(1200)	.0005	12	Red Blood Cell
(2400)	.0002	6	-
(4800)	.0001	2	Cigarette Smoke

segue →

The mesh numbers in parentheses are too small to exist as actual screen sizes; they are estimates included for reference.

➤ Resine a scambio ionico

La matrice è ottenuta in genere per polimerizzazione di stirene e divinil-benzene, formando strutture con gruppi ionici come $-\text{SO}_3^-$ (gruppi solfonici) o ammine terziarie ($-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+$, dove R può essere e.g. $-\text{CH}_3$). Se la superficie ha cariche negative si comporta come scambiatore cationico, se positive come scambiatore anionico.



Resina a
scambio
cationico

Resina a
scambio
anionico

Applicazioni: cromatografia di scambio ionico IEC o IE-SPE;
produzione di acqua deionizzata

Equilibri Gas-Liquido

- I gas sono solubili nei liquidi in una certa percentuale;
- Il processo di equilibrizzazione avviene all'interfaccia tra il liquido e l'atmosfera soprastante (spazio di testa);
- La solubilità di un gas in un liquido viene calcolata mediante la **legge di Henry**:

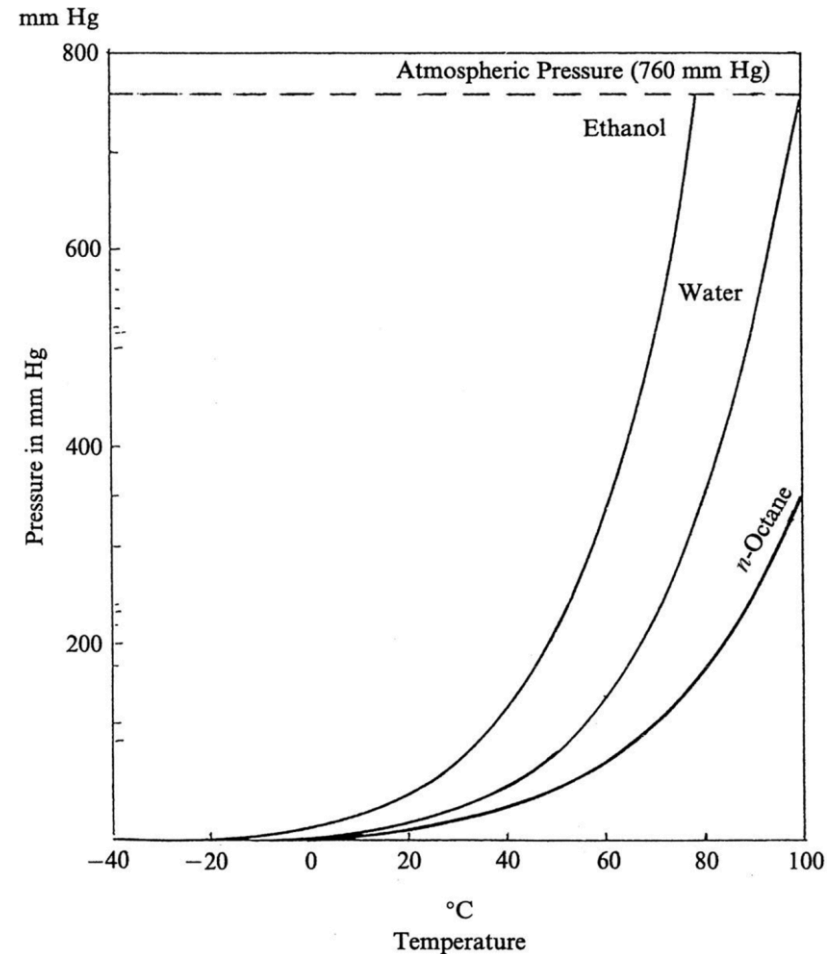
$$[A] = p_A K_A^H$$

dove:

- **[A]** è la concentrazione del gas nel liquido,
 - **p_A** è la pressione parziale del gas e
 - **K_A^H** è un fattore di proporzionalità detto **costante di Henry** che viene espresso in mol l⁻¹ atm⁻¹.
-
- La **combinazione di una evaporazione (l)→(g) e di una condensazione (g)→(l)** è detta **distillazione** e la fase ricondensata è detta **distillato**.
 - La distillazione è particolarmente **importante per separare grandi volumi di miscele di liquidi**, viene utilizzata in particolar modo nell'industria petrolchimica e nella ricerca, per separare prodotti di sintesi dai sottoprodotti.

➤ Pressione di vapore

- In un **sistema aperto** il liquido è in equilibrio con il proprio vapore. La pressione di vapore osservata è il risultato di questo equilibrio, e dipende dalla sostanza e dalla temperatura.
- La pressione di vapore raggiunge la pressione atmosferica al punto di ebollizione.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-01

➤ **Miscele binarie**

- **Miscele binarie di due liquidi completamente miscibili hanno punti di ebollizione che dipendono dalla composizione della fase liquida.**
- **La componente più volatile ha maggior pressione di vapore della componente meno volatile;**
- **Si può arricchire la fase gas della componente più volatile rispetto alla fase liquida.**
- **Rapporto tra le concentrazioni in fase liquida** $\frac{X_A}{X_B}$
- **Rapporto tra le concentrazioni in fase gas** $\frac{Y_A}{Y_B}$
- **La volatilità relativa α (o fattore di arricchimento) è data da:**

dove: **X** e **Y** sono frazioni molari, quindi $X_A + X_B = 1$ e $Y_A + Y_B = 1$

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \alpha \cdot \frac{X_A}{X_B} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A}$$

segue →

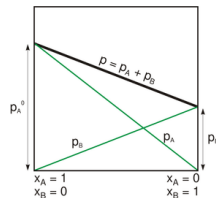
Dimostrazione:

Supponiamo che la sostanza B sia più volatile della sostanza A, cioè $p_B^\circ > p_A^\circ$ (pressioni di vapore ad una data T).

Legge di Raoult sulle pressioni parziali (variazione della pressione di vapore di un solvente all'aggiunta di un soluto in soluzione):

$$p_A = X_A \cdot p_A^\circ$$

$$p_B = X_B \cdot p_B^\circ$$



Legge di Dalton sulle pressioni parziali: la pressione totale esercitata da una miscela ideale di gas ideali è uguale alla somma delle pressioni parziali che sarebbero esercitate dai gas se fossero presenti da soli in un eguale volume

$$p_A = Y_A \cdot P_{tot}$$

$$p_B = Y_B \cdot P_{tot}$$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{Y_A \cdot P_{tot}}{Y_B \cdot P_{tot}} \longrightarrow \frac{(1-X_B) \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B} \longrightarrow \frac{(1-X_B)}{X_B} \cdot \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B}$$

$$\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{(1-Y_B)}{Y_B}}{\frac{(1-X_B)}{X_B}} = \frac{\frac{1}{Y_B} - 1}{\frac{1}{X_B} - 1} < 1$$

Quindi la frazione molare del composto B (più volatile) in fase gassosa è maggiore della sua frazione molare in fase liquida

$$\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{Y_A}{Y_B}}{\frac{X_A}{X_B}} = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A} = \alpha$$

Rapporto tra pressioni di vapore all'equilibrio delle sostanze A e B a una data T.

In genere $1 < \alpha < 5$

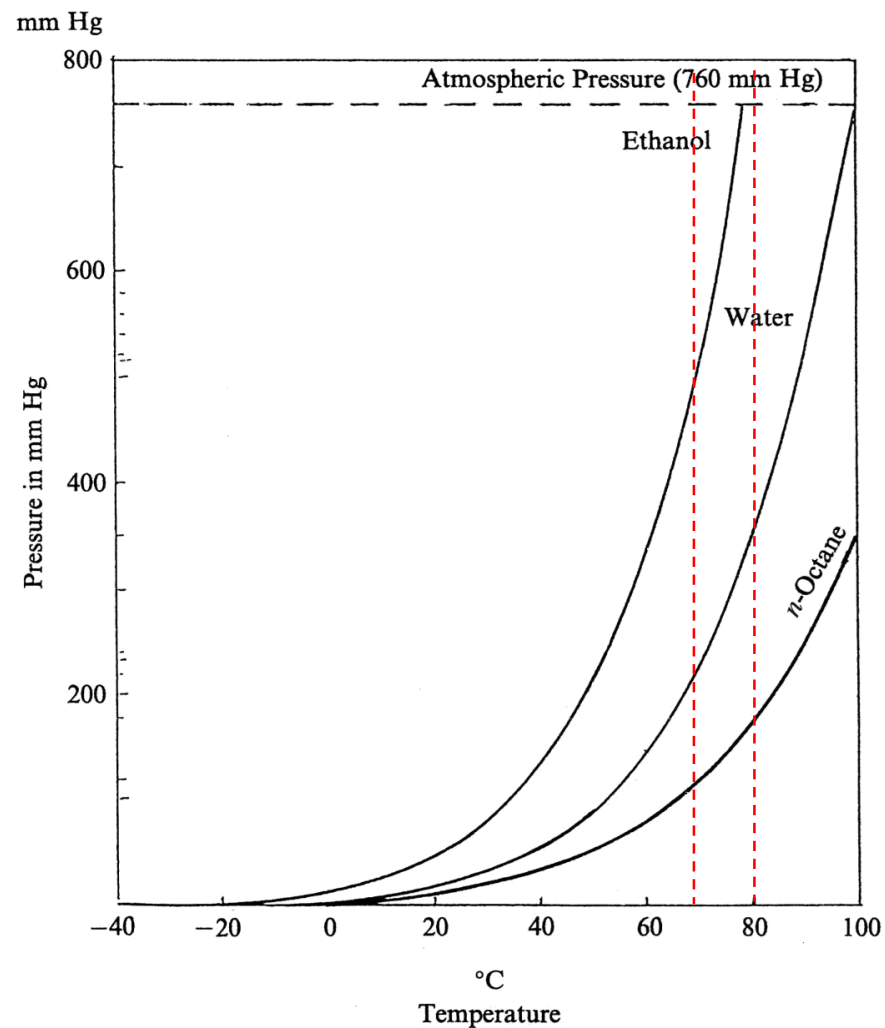
segue →

Esempio:

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

Etanolo-acqua: $\alpha_{70} = 2,2$; $\alpha_{80} = 2,3$

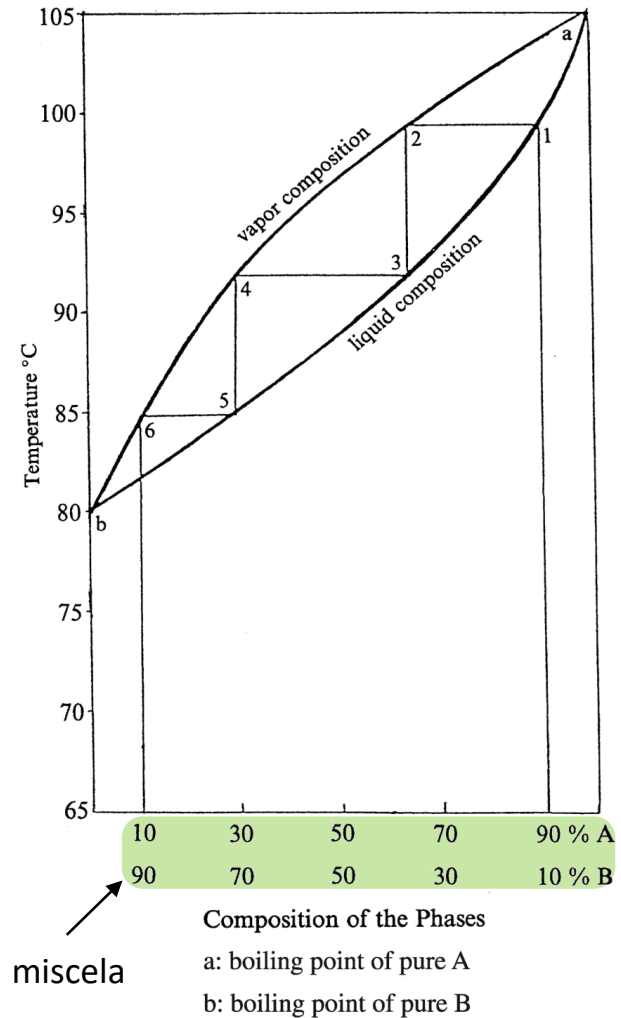
Etanolo-ottano: $\alpha_{70} = 4,3$; $\alpha_{80} = 4,5$



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-01

➤ Arricchimento del condensato

- Se la fase di vapore di un processo di distillazione viene condensata, si ottiene una fase liquida con una concentrazione più elevata nella componente più volatile, rispetto alla miscela iniziale;
- A partire da un volume grande di miscela originaria, si raccoglie un piccolo volume di distillato, (arricchito in B).
- Nell'esempio con 3 stadi teorici (piatti) di evaporazione+condensazione cioè di distillazione si arricchisce in B il distillato dal 10 al 90%.



Composizioni della fase liquida e gas di una miscela

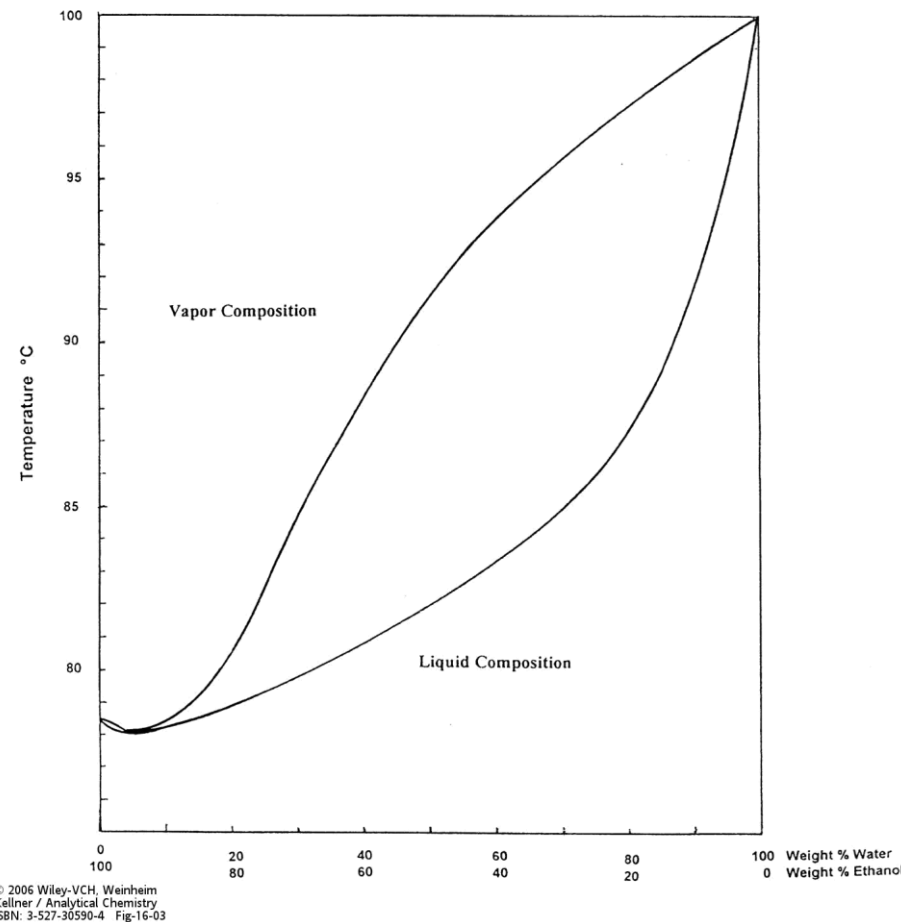
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-02

segue →

Esempio:

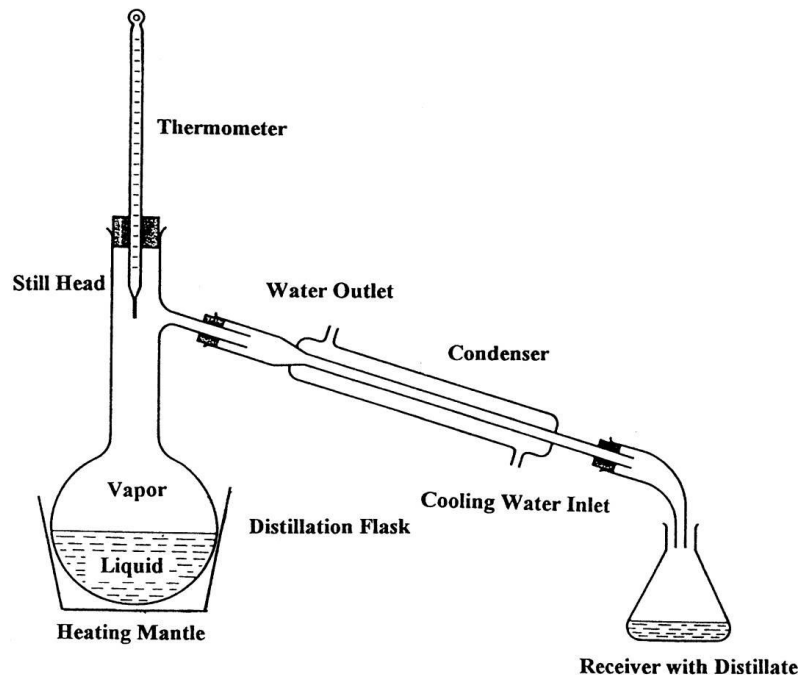
Diagramma della miscela binaria acqua-etanolo

- Non è sempre possibile ottenere componente puro.
- Esiste un punto di ebollizione minimo per alcune miscele, detto **azeotropo**;
- Per la miscela acqua-etanolo è il distillato al 96% in etanolo.



➤ Applicazioni (1)

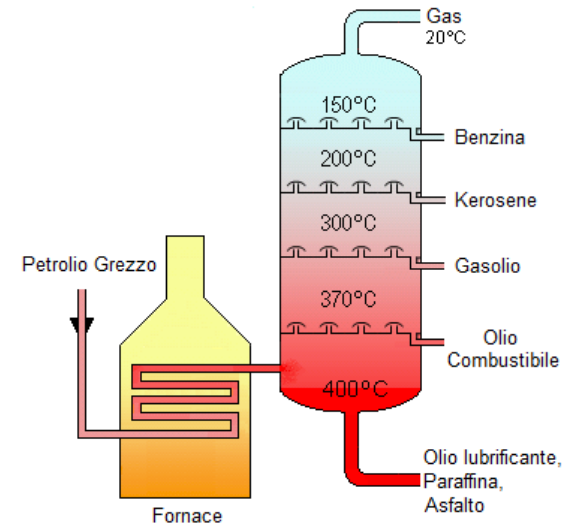
- Ad esempio la miscela $\text{HCl-H}_2\text{O}$ detta "acido cloridrico ad ebollizione costante", si prepara con un apparato di una distillazione e il distillato risultante è una soluzione a concentrazione ben definita che può essere utilizzata come standard per titolazioni acido-base.
- L'acido cloridrico ca.37% ($d = 1,18$) è preparato per distillazione di una soluzione acquosa di acido cloridrico a $3\text{-}4 \text{ mL min}^{-1}$ 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

➤ Applicazioni (2)

- 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/>

https://www.eni.com/it_IT/investitori/scenari-energetici/world-oil-gas-review.page

➤ Applicazioni (3)

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 ad 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**

1. Principio del metodo

L'acido cianidrico, in qualsiasi modo ottenuto con i trattamenti preliminari, può essere determinato quantitativamente seguendo due differenti metodi:

- metodo volumetrico, basato su una titolazione con nitrato di argento e formazione del complesso solubile $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, in presenza di p-dimetilamminobenzilidenerodanina come indicatore.
- metodo spettrofotometrico, che prevede la reazione fra il cianuro e la cloramina T a pH inferiore a 8, la successiva reazione del cloruro di cianogeno così ottenuto con piridina dando luogo alla formazione dell'aldeide glutaconica, che con il reattivo pirazolone-piridina forma una sostanza colorata in azzurro che presenta un massimo di assorbimento a 620 nm.



Macro Distillation

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

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

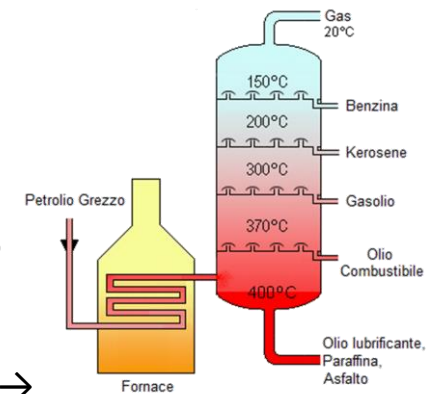
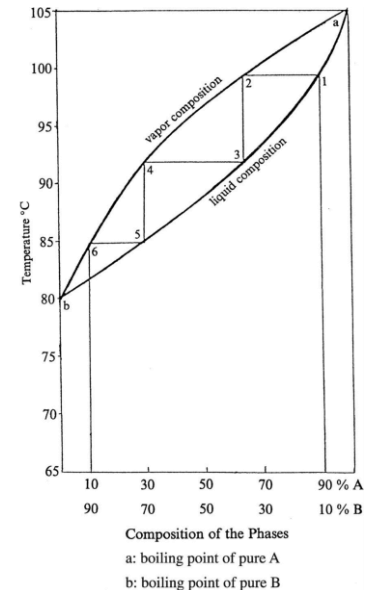
In una apparecchiatura sofisticata per la distillazione (**colonna di distillazione**) i diversi passaggi di evaporazione e condensazione si sovrappongono, e si raggiunge una migliorata efficienza di separazione. **Gli stadi individuali immaginari** di cui sono costituiti i processi di distillazione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

- Un **piatto teorico** può esser 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% sono necessari tre passaggi (piatti) quindi immaginiamo i 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.

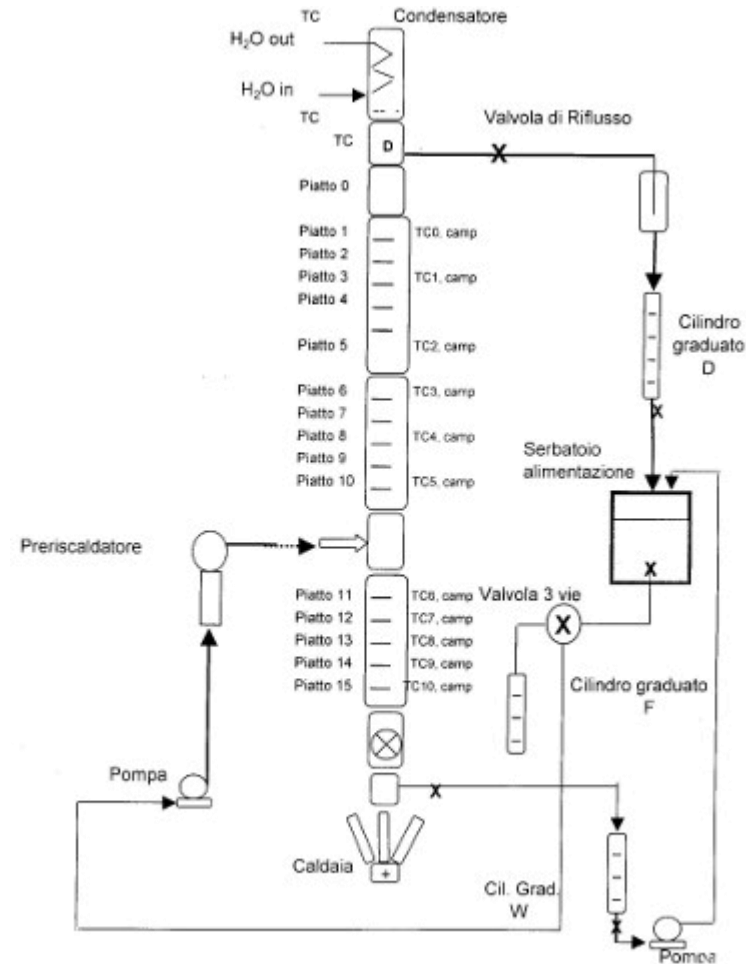
Inoltre i valori di altezza di ciascun piatto sono influenzati dal riflusso (dal distillato che ricondensa ritornando al recipiente della miscela di partenza).



segue →

➤ Efficienza dei piatti teorici

- *L'efficienza dei piatti è data dal rapporto tra i piatti teorici e i piatti reali;*
- *In pratica varia tra il 50 e il 70 %.*
- *Le prestazioni di una colonna dipendono dalla sua altezza e dal numero di piatti che produce.*
- *Una misura dell'efficienza di separazione è l'altezza equivalente al piatto teorico (HETP height equivalent to a theoretical plate).*
- *Nelle colonne di distillazione si possono raggiungere valori di HETP di 1-60 cm in dipendenza della progettazione della colonna.*
- *Ad esempio una colonna con altezza di 50 cm può produrre 10 piatti teorici con HETP di 5 cm.*

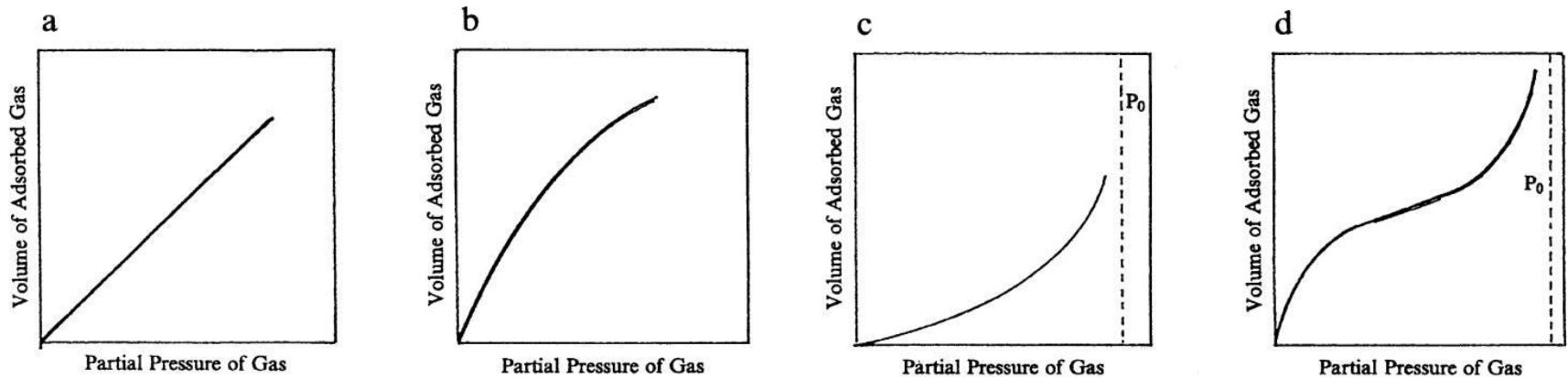


Equilibri Gas-Solido

- *Le superfici solide (adsorbenti) possono legare molecole di gas con cui entrano in contatto (adsorbati); il fenomeno è detto di **adsorbimento**.*
- *L'adsorbimento può coinvolgere superfici esterne o interne del solido (es. pori, canali capillari, fessure).*
- *L'adsorbimento in generale coinvolge forze di attrazione fisiche (es. interazioni di van der Waals).*
- *Il fenomeno inverso è definito **desorbimento**.*
- *L'adsorbimento chimico (**chemisorbimento**) invece avviene quando sono coinvolte forze chimiche; si verifica di solito a temperature 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;*
- *La distribuzione di una specie chimica tra il solido e la fase gassosa è descritta da isoterme di adsorbimento (a temperatura costante), in cui il volume di gas adsorbito è riportato in grafico vs. la pressione parziale della sostanza.*
- *Grandi volumi vengono adsorbiti ad alte pressioni di vapore;*
- *Piccole quantità di gas vengono adsorbite ad alte temperature.*



P_0 : Gas Pressure where a gas liquifies

(a)
Caso ideale

(b)
Saturazione:
solo un certo numero
di siti di adsorbimento
è disponibile nella fase
solida

(c)
La pressione parziale
raggiunge la pressione
di liquefazione del gas

(d)
Combinazione dei casi
(b) – (a) – (c)

➤ **Rilevanza analitica dell'adsorbimento**

- L'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 nel 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 ad es. gel di silice, allumina, polimeri porosi, PUF – Polyurethane Foam per il campionamento, da cui vengono poi desorbiti chimicamente o termicamente (evaporazione flash) gli analiti di interesse.

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**](#)

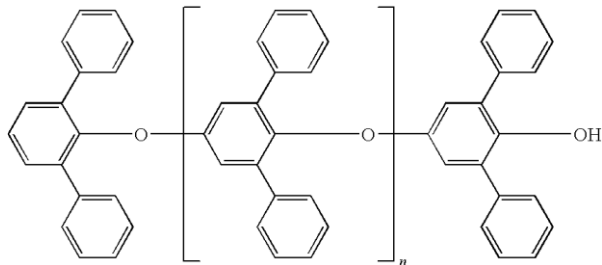
[**Welding Respiratory Systems**](#)

[**Replacement Parts & Accessories**](#)

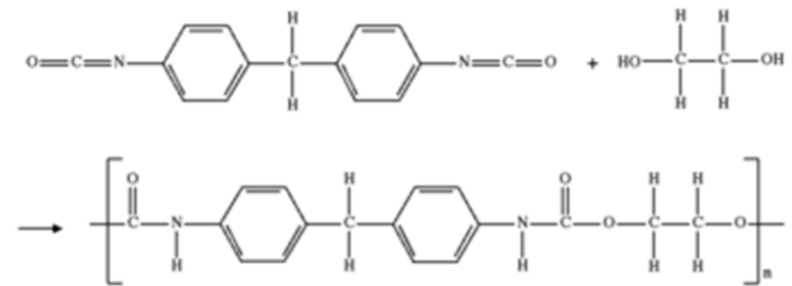


➤ **Materiali adsorbenti comuni**

- Per scopi analitici, adsorbimento e desorbimento devono preferibilmente essere **reversibili** (raro se chemisorbimento, e spesso anche parziale per ad. fisico) -> **materiali speciali con proprietà controllate e riproducibili.**
- La forma della superficie (porosa o meno) e la sua area superficiale ($m^2 g^{-1}$ di adsorbente) determinano le proprietà dell'adsorbente.
- I materiali dovrebbero avere elevate aree superficiali (oltre $100 m^2 g^{-1}$ di adsorbente) e porosità controllata.
- 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.
- Esempi di materiali: carbone attivo, modificato fisicamente o chimicamente per renderlo meno reattivo; gel di silice o allumina modificati; polimeri porosi sintetici (Tenax, Porapaks, Chromosorbs e Amberlite-XAD)



Polimeri porosi Tenax basati sul
2,6-diphenyl-p-phenylene oxide



PUF basato su urethane groups:
-NH-(C=O)-O- link the molecular units.

Equilibri Gas-Liquido

- I gas sono solubili nei liquidi in una certa percentuale;
- Il processo di equilibrizzazione avviene all'interfaccia tra il liquido e l'atmosfera soprastante (spazio di testa);
- La solubilità di un gas in un liquido viene calcolata mediante la **legge di Henry**:

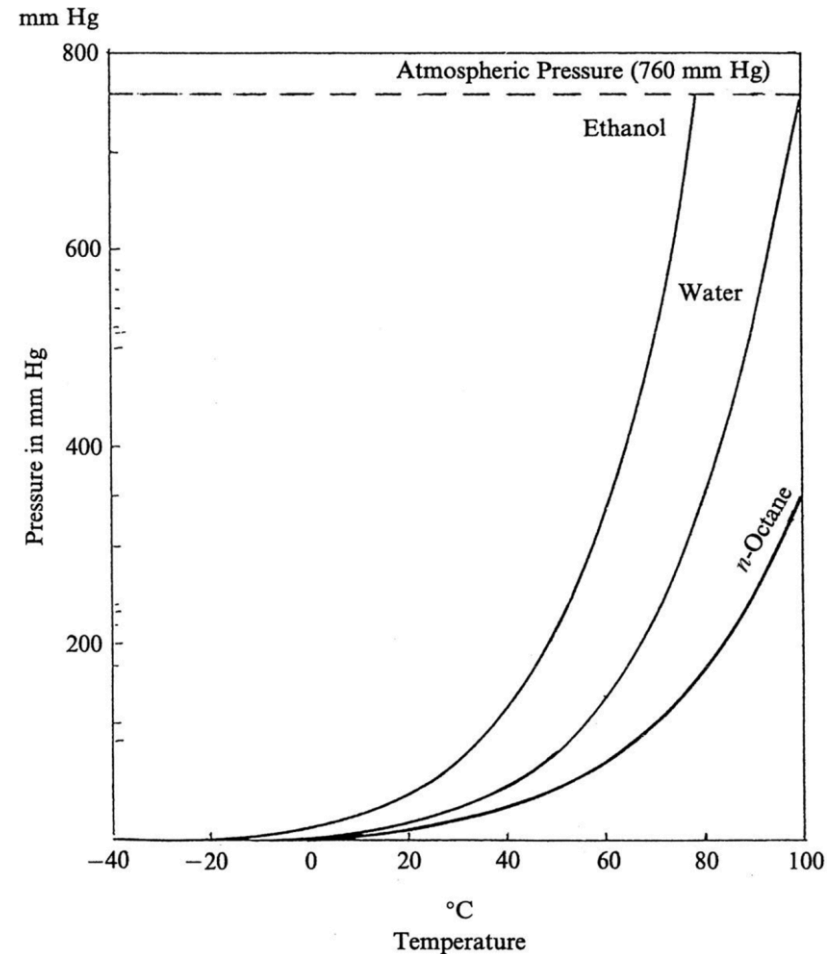
$$[A] = p_A K_A^H$$

dove:

- **[A]** è la concentrazione del gas nel liquido,
 - **p_A** è la pressione parziale del gas e
 - **K_A^H** è un fattore di proporzionalità detto **costante di Henry** che viene espresso in mol l⁻¹ atm⁻¹.
- La combinazione di una evaporazione (l)→(g) e di una condensazione (g)→(l) è detta **distillazione** e la fase ricondensata è detta **distillato**.
 - La distillazione è particolarmente importante per separare grandi volumi di miscele di liquidi, viene utilizzata in particolar modo nell'industria petrolchimica e nella ricerca per separare prodotti di sintesi dai sottoprodotti.

➤ Pressione di vapore

- In un **sistema aperto** il liquido è in equilibrio con il proprio vapore. La pressione di vapore osservata è il risultato di questo equilibrio, e dipende dalla sostanza e dalla temperatura.
- La pressione di vapore raggiunge la pressione atmosferica al punto (T) di ebollizione.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-01

➤ **Miscele binarie**

- *Miscele binarie di due liquidi completamente miscibili hanno punti di ebollizione che dipendono dalla composizione della fase liquida.*
- *La componente più volatile ha maggior pressione di vapore della componente meno volatile;*
- *Si può arricchire la fase gas della componente più volatile rispetto alla fase liquida.*
- *Rapporto tra le concentrazioni in fase liquida* $\frac{X_A}{X_B}$
- *Rapporto tra le concentrazioni in fase gas* $\frac{Y_A}{Y_B}$
- *La volatilità relativa α (o fattore di arricchimento) è data da:*

dove: **X** e **Y** sono frazioni molari, quindi $X_A + X_B = 1$ e $Y_A + Y_B = 1$

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \alpha \cdot \frac{X_A}{X_B} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A}$$

segue →

Dimostrazione:

Supponiamo che la sostanza B sia più volatile della sostanza A, cioè $p_B^\circ > p_A^\circ$ (pressioni di vapore ad una data T).

Legge di Raoult sulle pressioni parziali:

$$p_A = X_A \cdot p_A^\circ$$

$$p_B = X_B \cdot p_B^\circ$$

Legge di Dalton sulle pressioni parziali:

$$p_A = Y_A \cdot P_{tot}$$

$$p_B = Y_B \cdot P_{tot}$$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{X_A \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{Y_A \cdot \cancel{P_{tot}}}{Y_B \cdot \cancel{P_{tot}}} \longrightarrow \frac{(1-X_B) \cdot p_A^\circ}{X_B \cdot p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B} \longrightarrow \frac{(1-X_B)}{X_B} \cdot \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{(1-Y_B)}{Y_B}$$

$$\longrightarrow \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{(1-Y_B)}{Y_B}}{\frac{(1-X_B)}{X_B}} = \frac{\frac{1}{Y_B} - 1}{\frac{1}{X_B} - 1} < 1$$

Quindi la frazione molare del composto B (più volatile) in fase gassosa è maggiore della sua frazione molare in fase liquida

$$\downarrow \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{Y_A}{Y_B}}{\frac{X_A}{X_B}} = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A} = \alpha$$

Rapporto tra pressioni di vapore all'equilibrio delle sostanze A e B a una data T.

In genere $1 < \alpha < 5$

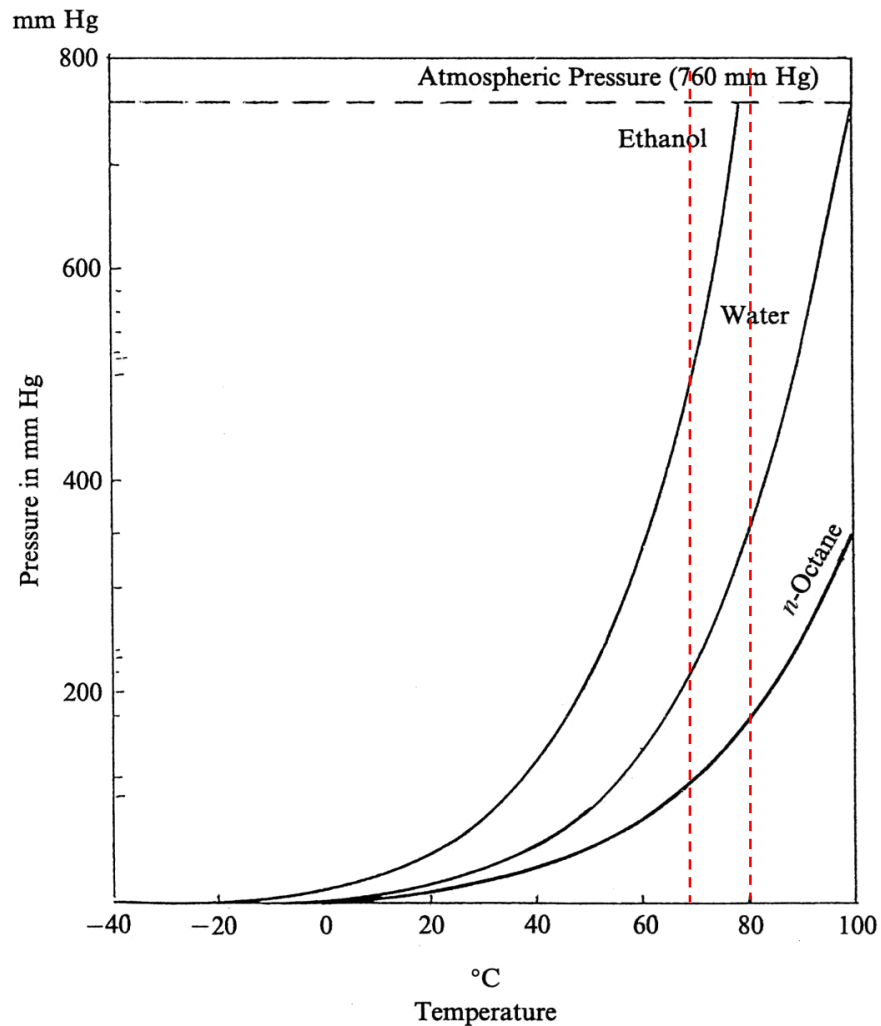
segue →

Esempio:

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

Etanolo-acqua: $\alpha_{70} = 2,2$; $\alpha_{80} = 2,3$

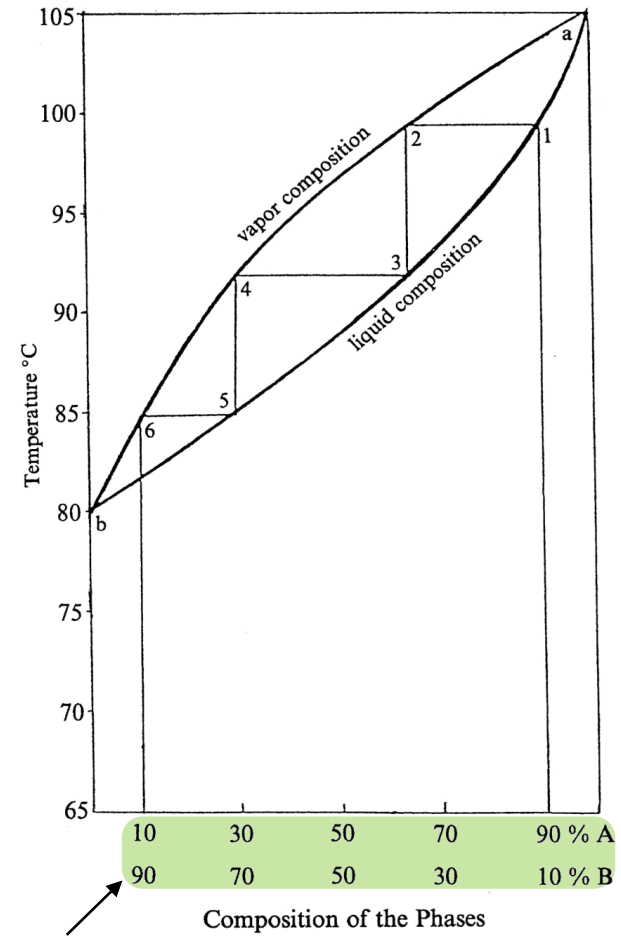
Etanolo-ottano: $\alpha_{70} = 4,3$; $\alpha_{80} = 4,5$



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-01

➤ Arricchimento del condensato

- Se la fase di vapore di un processo di distillazione viene condensata, si ottiene una fase liquida con una concentrazione più elevata nella componente più volatile, rispetto alla miscela iniziale;
- A partire da un volume grande di miscela originaria, si raccoglie un piccolo volume di distillato, (arricchito in B).
- Nell'esempio con 3 stadi teorici (piatti) di evaporazione+condensazione cioè di distillazione si arricchisce in B il distillato dal 10 al 90%.



Composizioni della fase liquida e gas di una miscela

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

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

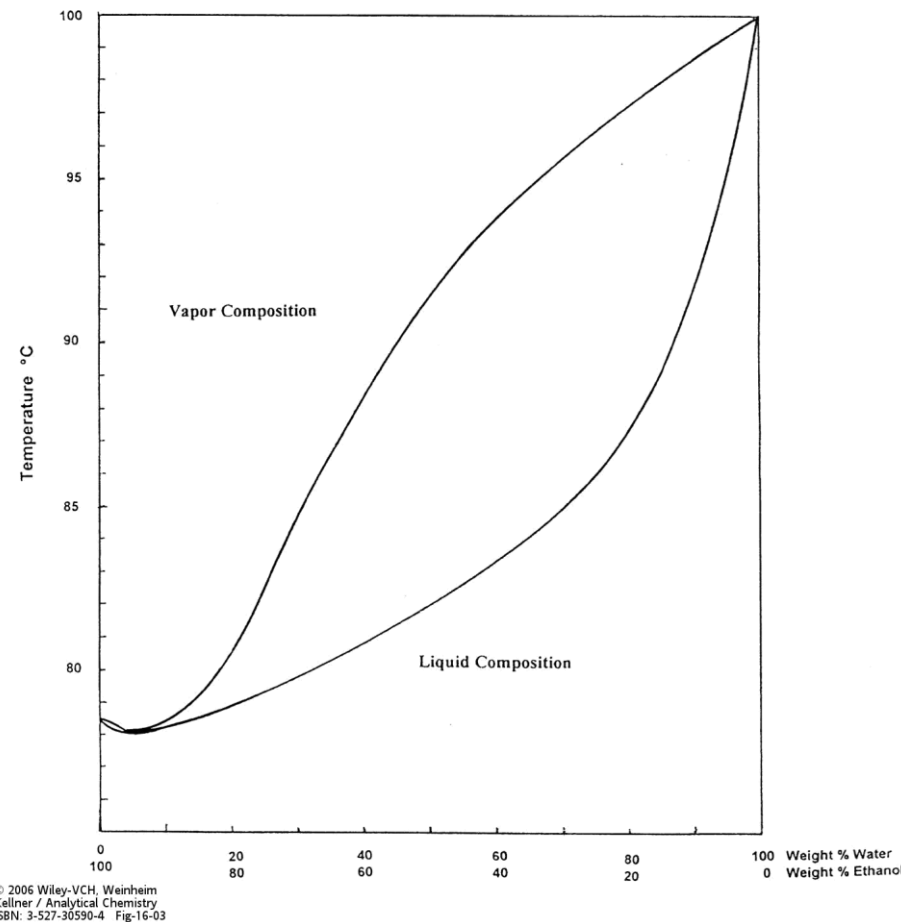
Si parte da miscela in cui il liquido contiene il 90% di composto altobollente E con tre stadi si giunge a liquido con 90% di composto bassobollente

segue →

Esempio:

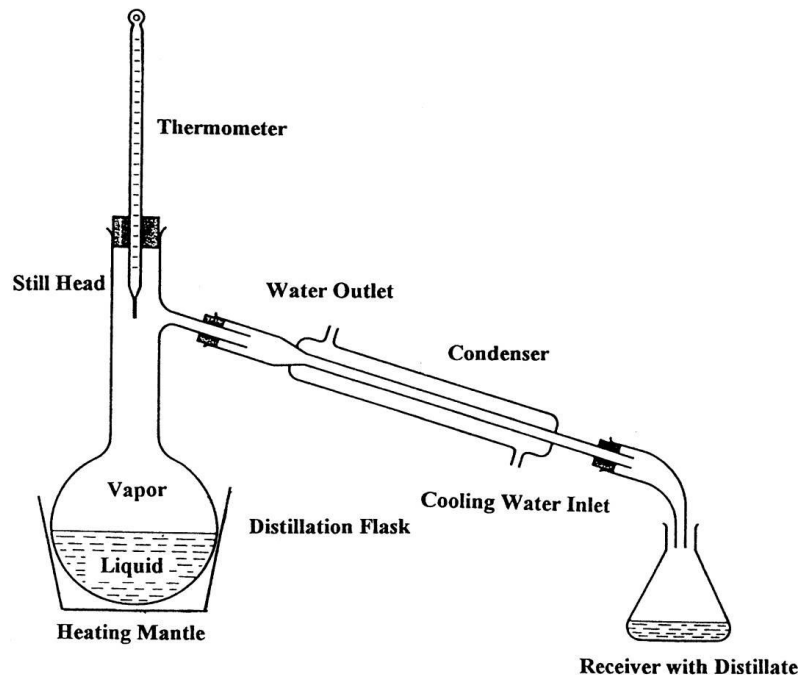
Diagramma della miscela binaria acqua-etanolo

- Non è sempre possibile ottenere componente puro.
- Esiste un punto di ebollizione minimo per alcune miscele, detto **azeotropo**;
- Per la miscela acqua-etanolo è il distillato al 96% in etanolo.



➤ Applicazioni (1)

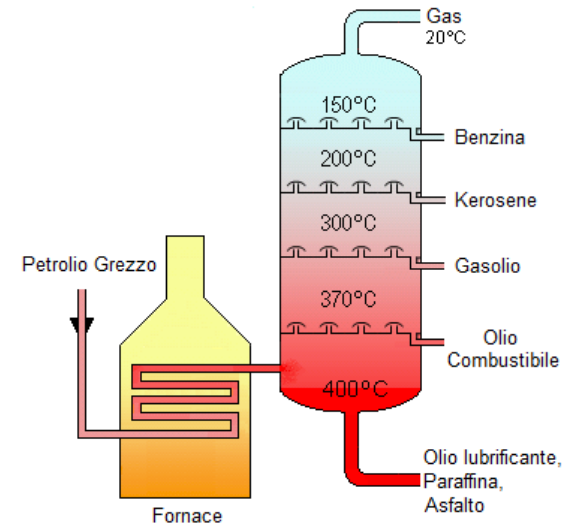
- Ad esempio la miscela $\text{HCl-H}_2\text{O}$ detta "acido cloridrico ad ebollizione costante", si prepara con un apparato di una distillazione e il distillato risultante è una soluzione a concentrazione ben definita che può essere utilizzata come standard per titolazioni acido-base.
- L'acido cloridrico ca.37% ($d = 1,18$) è preparato per distillazione di una soluzione acquosa di acido cloridrico a $3\text{-}4 \text{ mL min}^{-1}$ 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

➤ Applicazioni (2)

- 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/>

➤ Applicazioni (3)

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

- Nell'analisi dell'osmio da campioni di rocce (estratto in bromo liquido e purificato in microdistillazione)
- Cianuri da acque/scarichi (HCN rilasciato per trattamento acido ad 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**



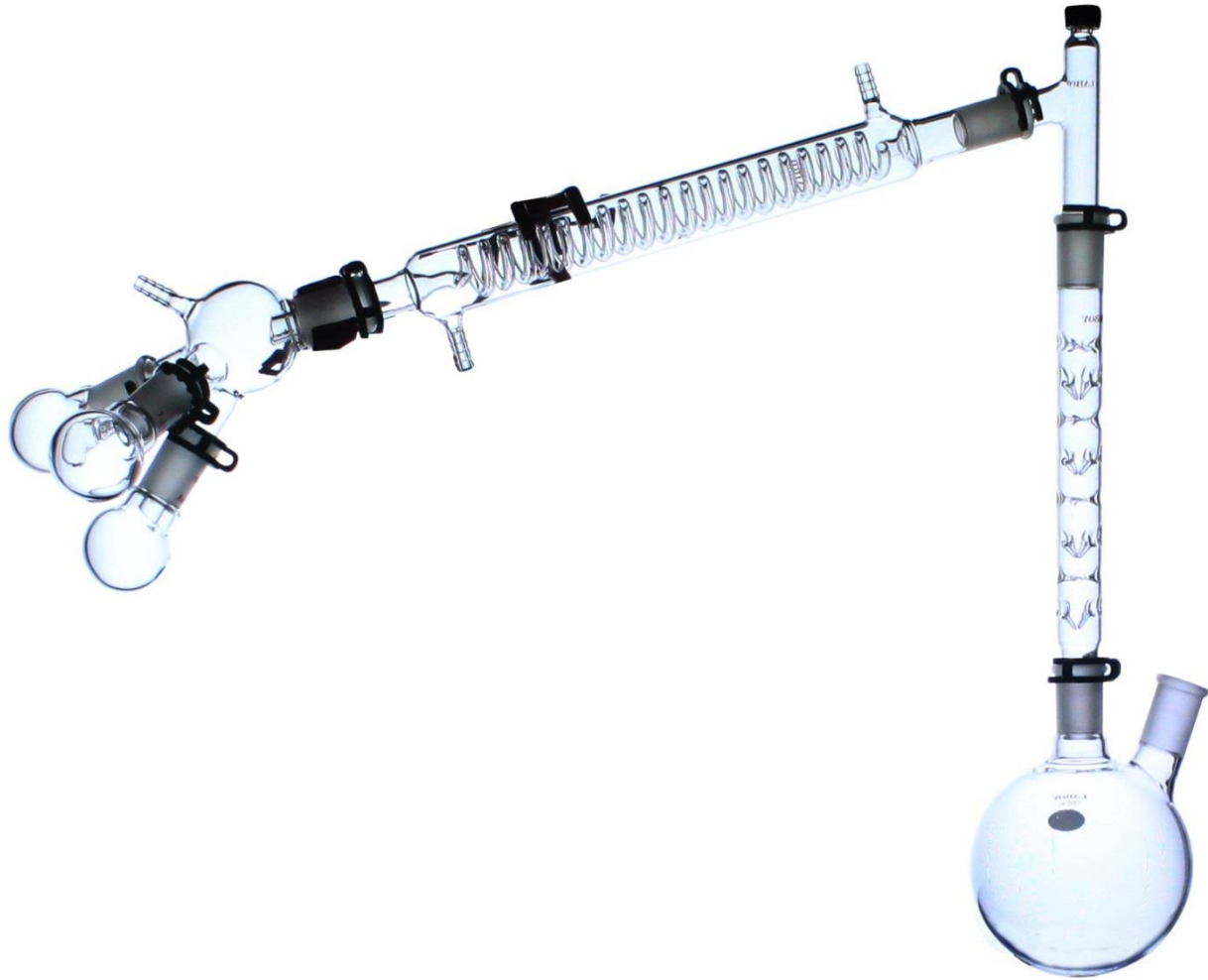
Macro Distillation

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

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

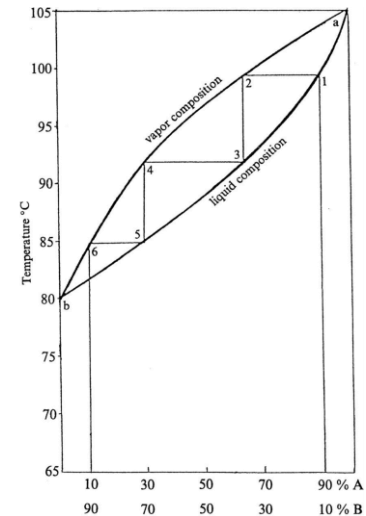
In una apparecchiatura sofisticata per la distillazione (**colonna di distillazione**) i diversi passaggi di evaporazione e condensazione si sovrappongono, e si raggiunge una migliorata efficienza di separazione. **Gli stadi individuali immaginari** di cui sono costituiti i processi di distillazione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

- Un **piatto teorico** può esser 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% sono necessari tre passaggi (piatti) quindi immaginiamo i 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.

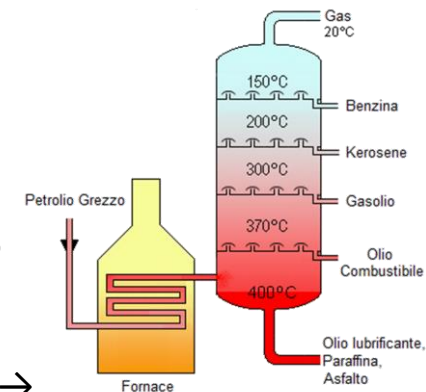
Nella realtà la variazione della concentrazione della componente più volatile è continua nella colonna di distillazione.

Inoltre i valori di altezza di ciascun piatto sono influenzati dal **riflusso** (dal distillato che ricondensa ritornando al recipiente della miscela di partenza).



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

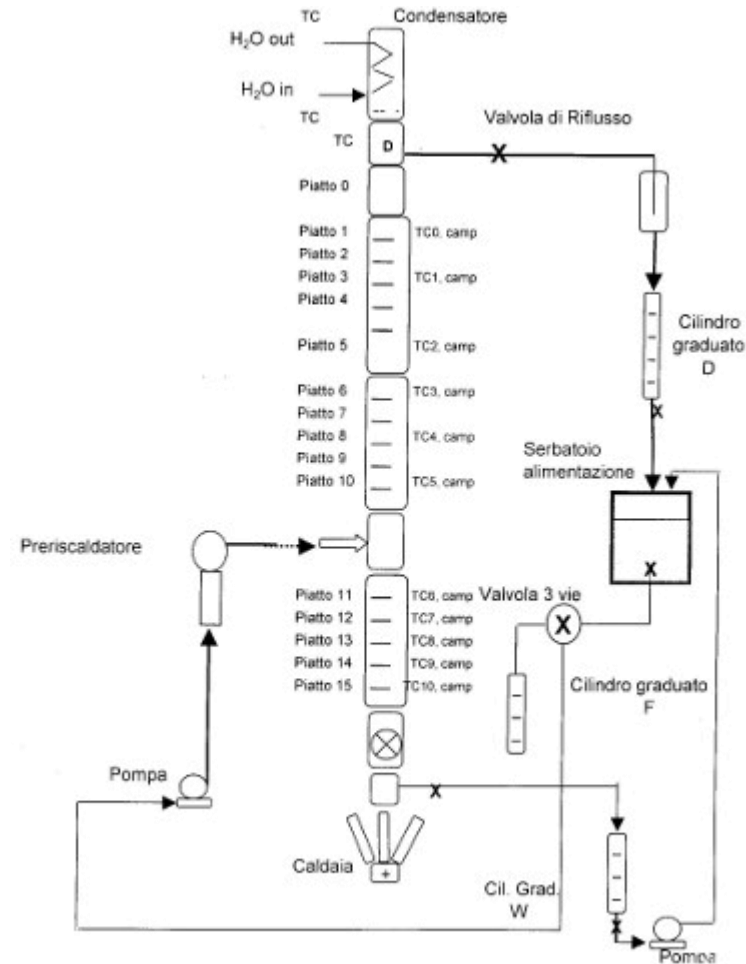
© 2004 Wiley-VCH, Weinheim
Kollner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig.16-52



segue →

➤ Efficienza dei piatti teorici

- *L'efficienza dei piatti è data dal rapporto tra i piatti teorici e i piatti reali;*
- *In pratica varia tra il 50 e il 70 %.*
- *Le prestazioni di una colonna dipendono dalla sua altezza e dal numero di piatti che produce.*
- *Una misura dell'efficienza di separazione è l'altezza equivalente al piatto teorico (HETP height equivalent to a theoretical plate).*
- *Nelle colonne di distillazione si possono raggiungere valori di HETP di 1-60 cm in dipendenza della progettazione della colonna.*
- *Ad esempio una colonna con altezza di 50 cm può produrre 10 piatti teorici con HETP di 5 cm.*

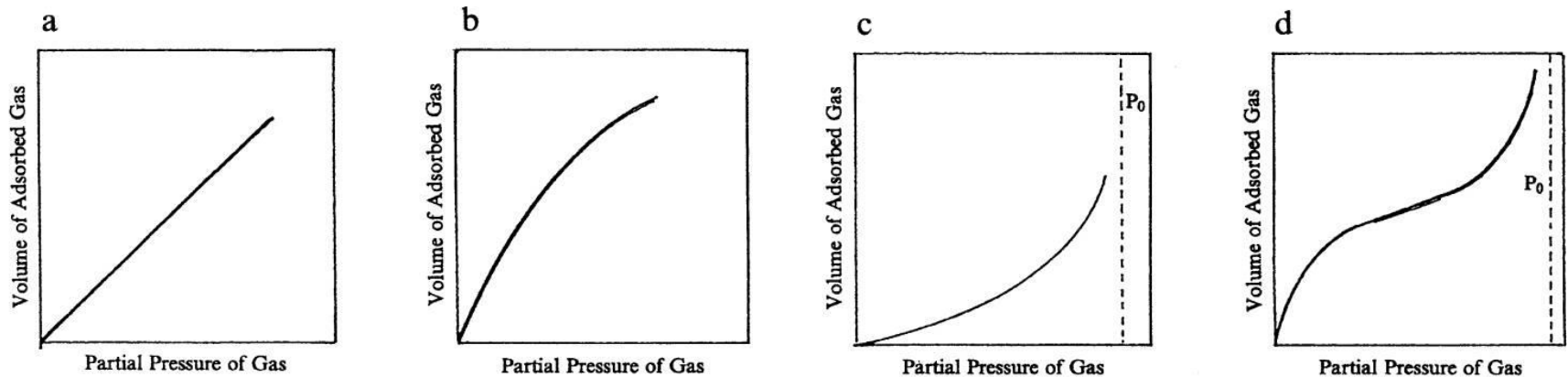


Equilibri Gas-Solido

- *Le superfici solide (adsorbenti) possono legare molecole di gas con cui entrano in contatto (adsorbati); il fenomeno è detto di **adsorbimento**.*
- *L'adsorbimento può coinvolgere superfici esterne o interne del solido (es. pori, canali capillari, fessure).*
- *L'adsorbimento in generale coinvolge forze di attrazione fisiche (es. interazioni di van der Waals).*
- *Il fenomeno inverso è definito **desorbimento**.*
- *L'adsorbimento chimico (**chemisorbimento**) invece avviene quando sono coinvolte forze chimiche; si verifica di solito a temperature 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;*
- *La distribuzione di una specie chimica tra il solido e la fase gassosa è descritta da isoterme di adsorbimento (a temperatura costante), in cui il volume di gas adsorbito è riportato in grafico vs. la pressione parziale della sostanza.*
- *Grandi volumi vengono adsorbiti ad alte pressioni di vapore;*
- *Piccole quantità di gas vengono adsorbite ad alte temperature.*



P_0 : Gas Pressure where a gas liquifies

(a)
Caso ideale

(b)
Saturazione:
solo un certo numero
di siti di adsorbimento
è disponibile nella fase
solida

(c)
La pressione parziale
raggiunge la pressione
di liquefazione del gas

(d)
Combinazione dei casi
(b) – (a) – (c)

➤ **Rilevanza analitica dell'adsorbimento**

- L'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 nel 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 ad es. gel di silice, allumina, polimeri porosi, PUF – Polyurethane Foam per il campionamento, da cui vengono poi desorbiti chimicamente o termicamente (evaporazione flash) gli analiti di interesse.

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](#)

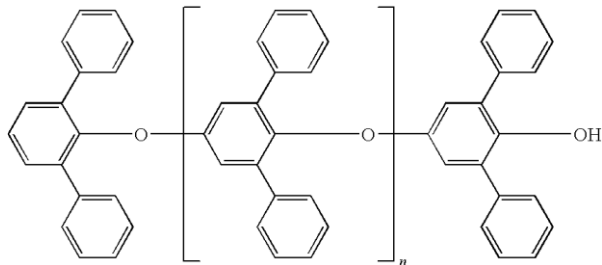
[Welding Respiratory Systems](#)

[Replacement Parts & Accessories](#)

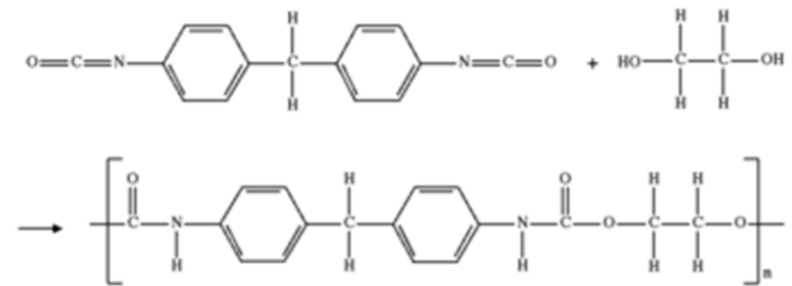


➤ **Materiali adsorbenti comuni**

- Per scopi analitici, adsorbimento e desorbimento devono preferibilmente essere **reversibili** (raro se chemisorbimento, e spesso anche parziale per ad. fisico) -> **materiali speciali con proprietà controllate e riproducibili.**
- La forma della superficie (porosa o meno) e la sua area superficiale ($m^2 g^{-1}$ di adsorbente) determinano le proprietà dell'adsorbente.
- I materiali dovrebbero avere elevate aree superficiali (oltre $100 m^2 g^{-1}$ di adsorbente) e porosità controllata.
- 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.
- Esempi di materiali: carbone attivo, modificato fisicamente o chimicamente per renderlo meno reattivo; gel di silice o allumina modificati; polimeri porosi sintetici (Tenax, Porapaks, Chromosorbs e Amberlite-XAD)



Polimeri porosi Tenax basati sul
2,6-diphenyl-p-phenylene oxide



PUF basato su urethane groups:
-NH-(C=O)-O- link the molecular units.