

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2020-21)

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

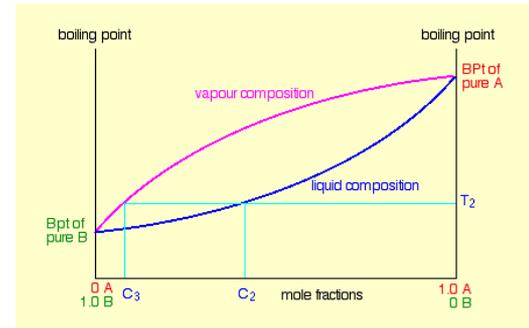
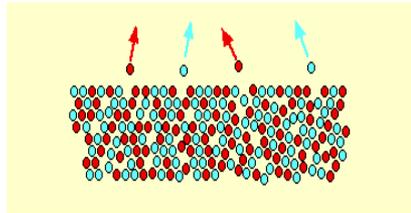


EQUILIBRI
TRA FASI ETEROGENEE

INTRODUZIONE

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

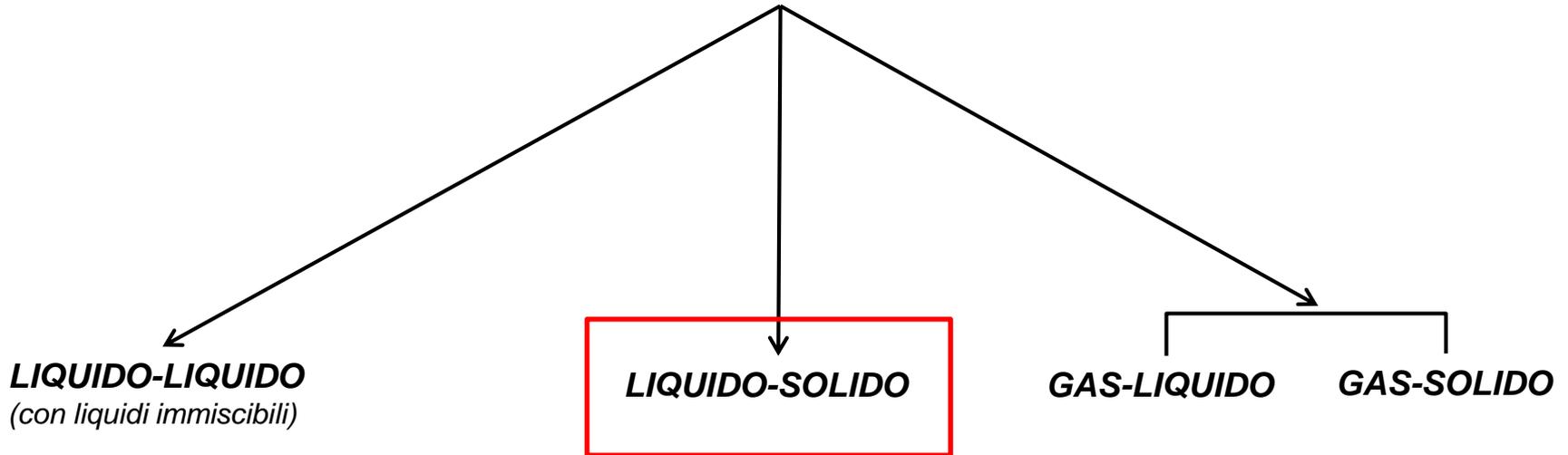
*Nelle **separazioni di fase all'equilibrio** (es. un liquido in equilibrio con il suo vapore), le fasi sono costituite da miscele in cui la sostanza di interesse rappresenta una componente maggiore; la composizione delle fasi è espressa come frazioni molari*



*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-Solido

- Anche la partizione degli analiti tra liquido e solido è governata da una **costante di equilibrio, coefficienti di partizione**;
- 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 può ancora considerarlo un liquido se è **supportato su una matrice solida** come ad es. la silice?;

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 (Solid Phase Extraction, Solid Phase Micro Extraction, etc.)** ...to be continued...

Attenzione

DOI: 10.1039/C4EN00043A (Perspective) Environ. Sci.: Nano, 2014, 1, 317-323

The road to nowhere: ***equilibrium partition coefficients for nanoparticles***

Antonia Praetorius, Nathalie Tufenkji , Kai-Uwe Goss, Martin Scheringer, Frank von der Kammer and Menachem Elimelech

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/en/c4en00043a>

*-Lo **scambio ionico** è un **caso particolare**: le resine a scambio ionico potrebbero essere considerate una matrice solida oppure un argomento a sé stante.*

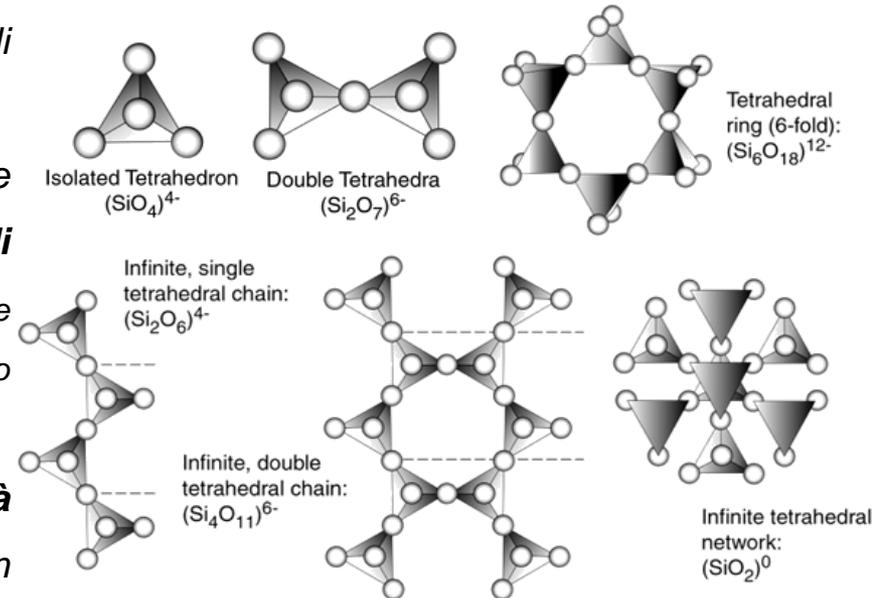
➤ Scambio ionico

- 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.

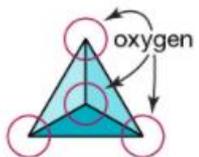
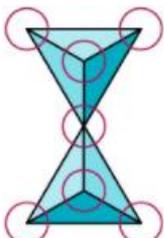
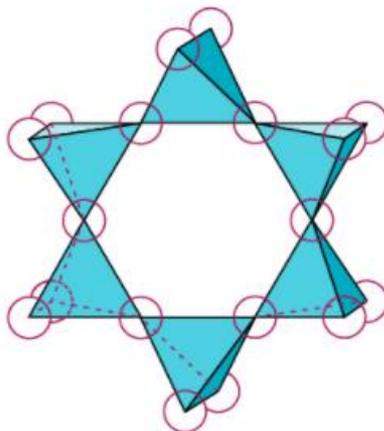
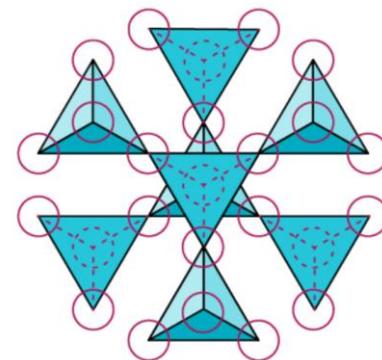
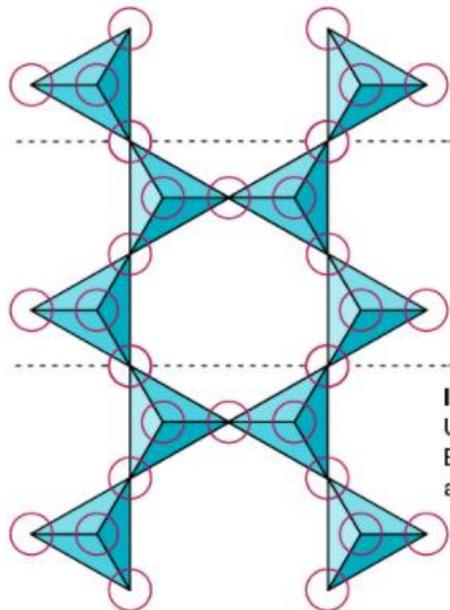
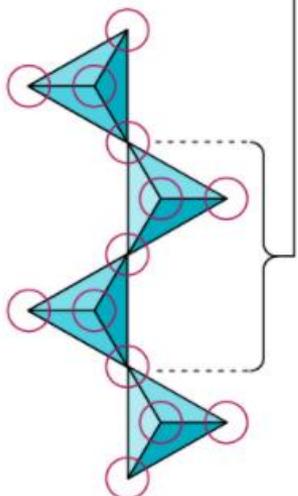
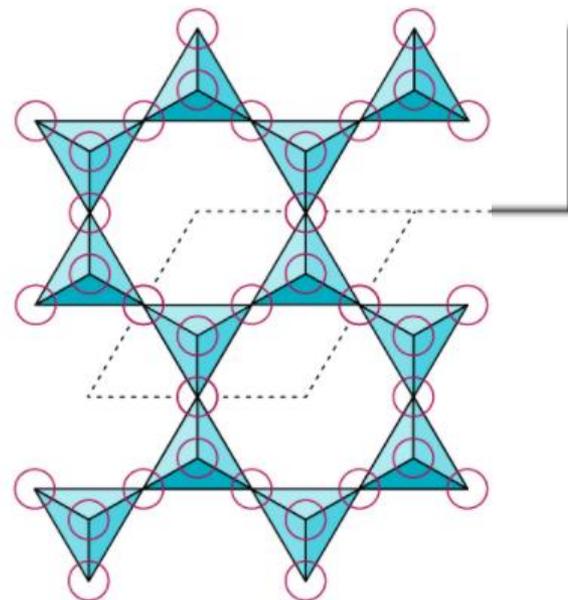


Nella dissoluzione i dipoli sono facilmente rotti dai dipoli dell'acqua (simile scioglie simile):

- 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.**

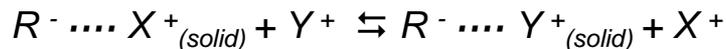


segue →

NesosilicatesUnit composition: $(\text{SiO}_4)^{4-}$ Example: olivine,
 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ **Sorosilicates**Unit composition: $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ Example: hemimorphite,
 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **Cyclosilicates**Unit composition: $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ Example: beryl,
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ **Tectosilicates**Unit composition: $(\text{SiO}_4)^{4-}$ Example: high cristobalite,
 SiO_2 **Inosilicates (single chain)**Unit composition: $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ Example: pyroxene—e.g.,
enstatite, MgSiO_3 **Inosilicates (double chain)**Unit composition: $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ Example: amphibole—e.g.,
anthophyllite, $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ **Phyllosilicates**Unit composition: $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ Example: mica—e.g.,
phlogopite, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

➤ **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**"?

unità di misura anglosassone corrispondente al numero di maglie per pollice lineare.

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.

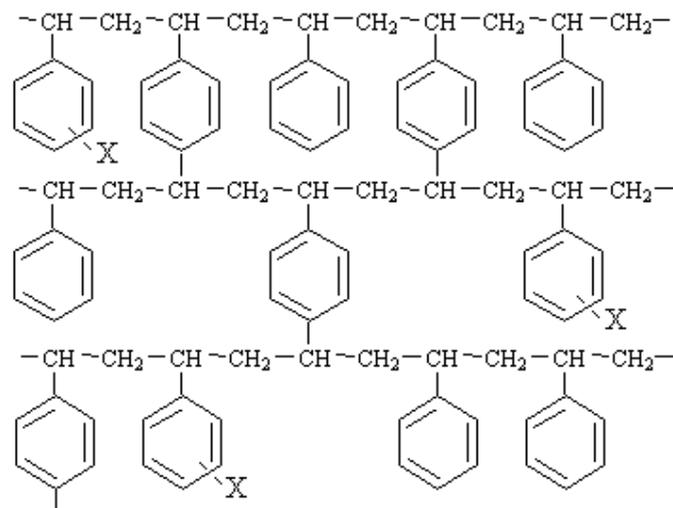
Sieve Mesh #	Inches	Microns	Typical Material
14	.0555	1400	-
28	.028	700	Beach Sand
60	.0098	250	Fine Sand
100	.0059	150	-
200	.0029	74	Portland Cement
325	.0017	44	Silt
400	.0015	37	Plant Pollen
(1200)	.0005	12	Red Blood Cell
(2400)	.0002	6	-
(4800)	.0001	2	Cigarette Smoke

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

segue →

➤ 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**:

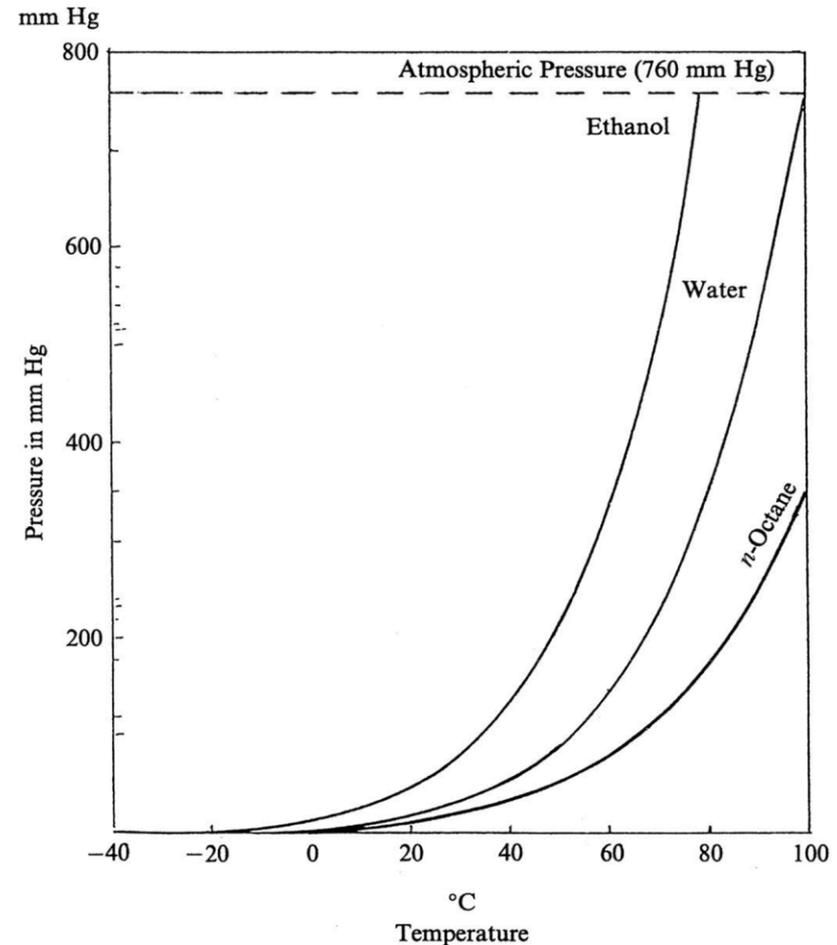
$$[A] = p_A K_A^H$$

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** $\frac{Y_A}{Y_B}$

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

- **La volatilità relativa α (o fattore di arricchimento) è data da:**

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

segue →

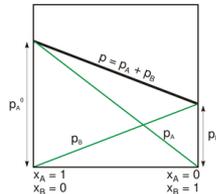
Dimostrazione:

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 $1 < \alpha < 5$

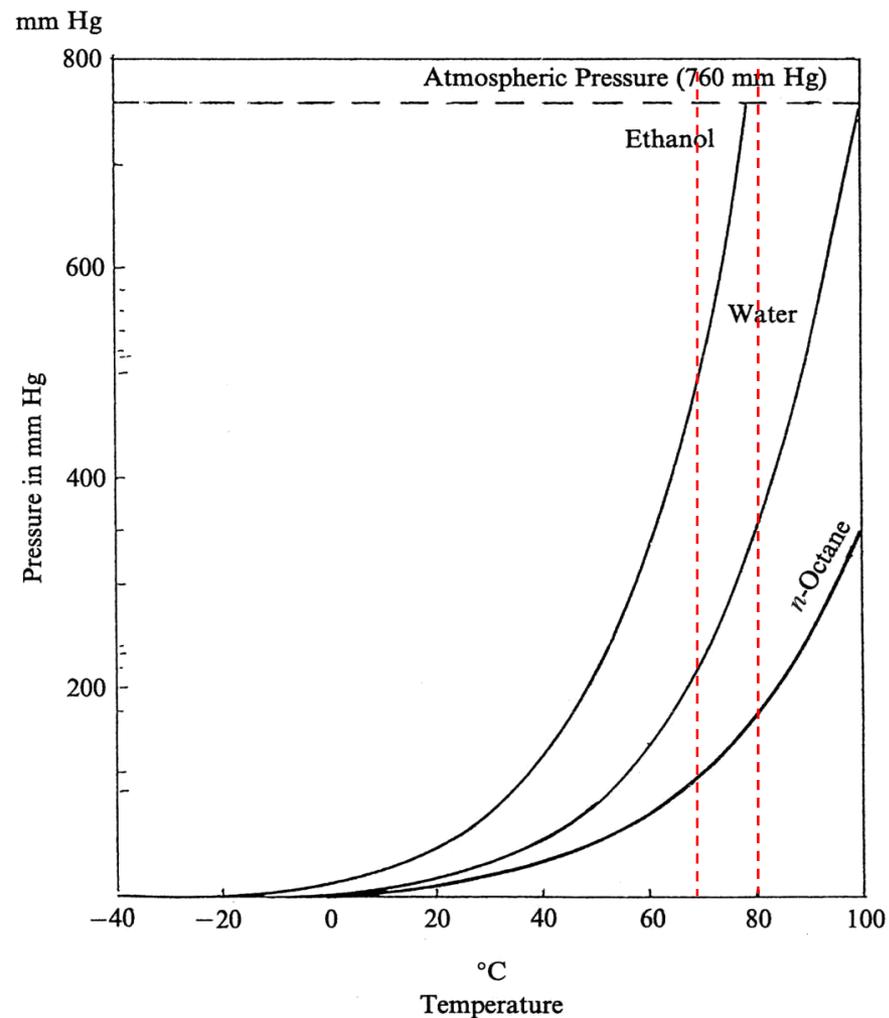
segue →

Esempio:

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

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

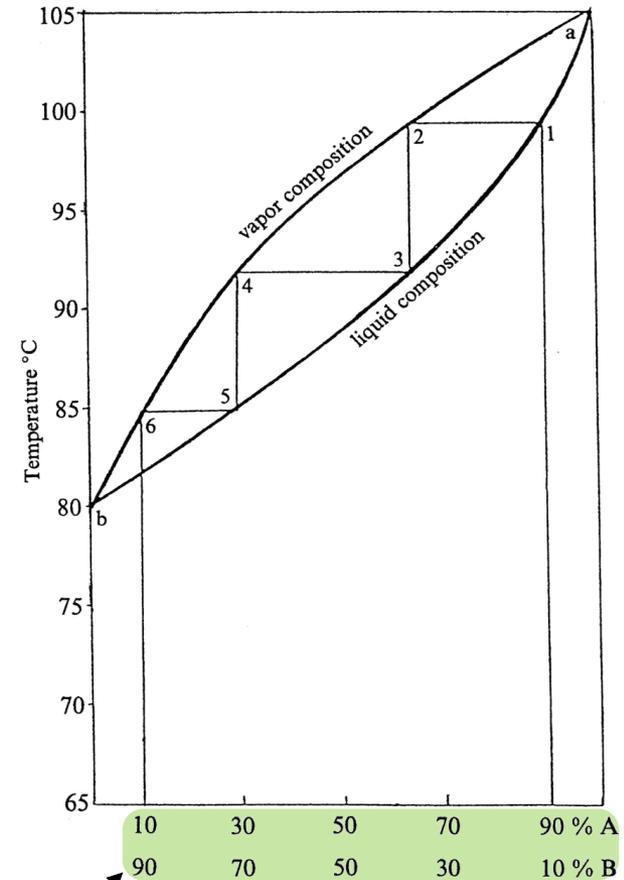
Etanolo-ottano: $\alpha_{70} = 4,3$; $\alpha_{80} = 4,5$



© 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

Composition of the Phases

a: boiling point of pure A

b: boiling point of pure B

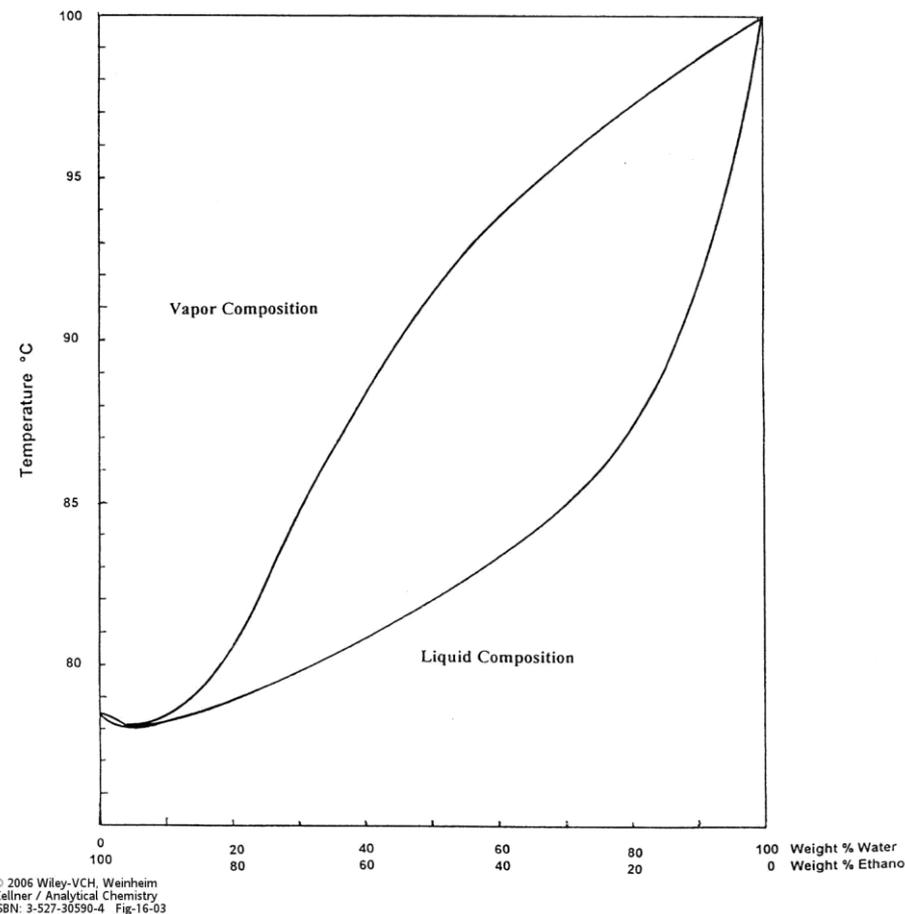
© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig-16-02

segue →

Esempio:

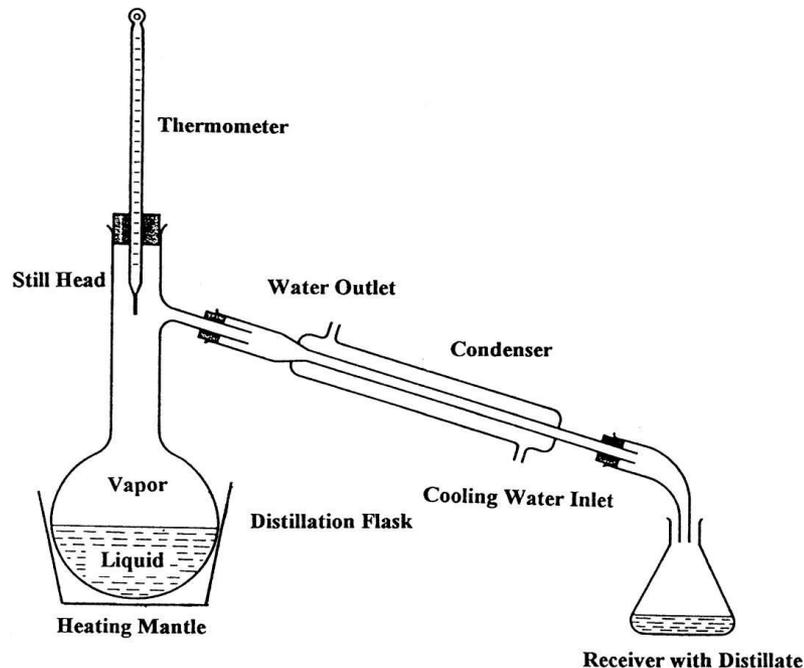
Diagramma della miscela binaria acqua-etanolo

- 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)

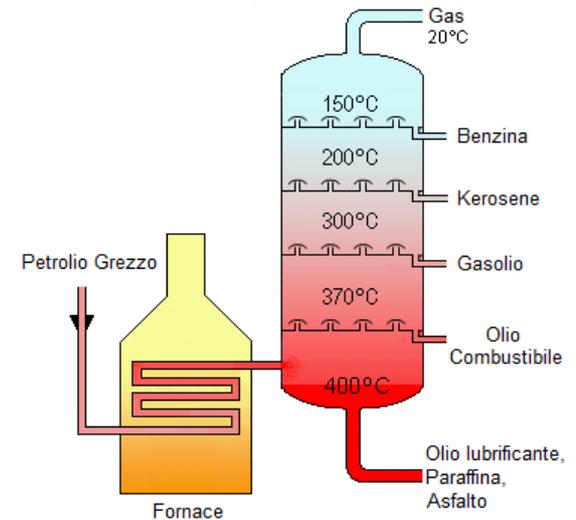
- Ad esempio la miscela $\text{HCl-H}_2\text{O}$ detta "acido cloridrico ad ebollizione costante", si prepara con un apparato di una distillazione e il distillato risultante è una soluzione a concentrazione ben definita che può essere utilizzata come standard per titolazioni acido-base.
- L'acido cloridrico 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>