

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2021-22)

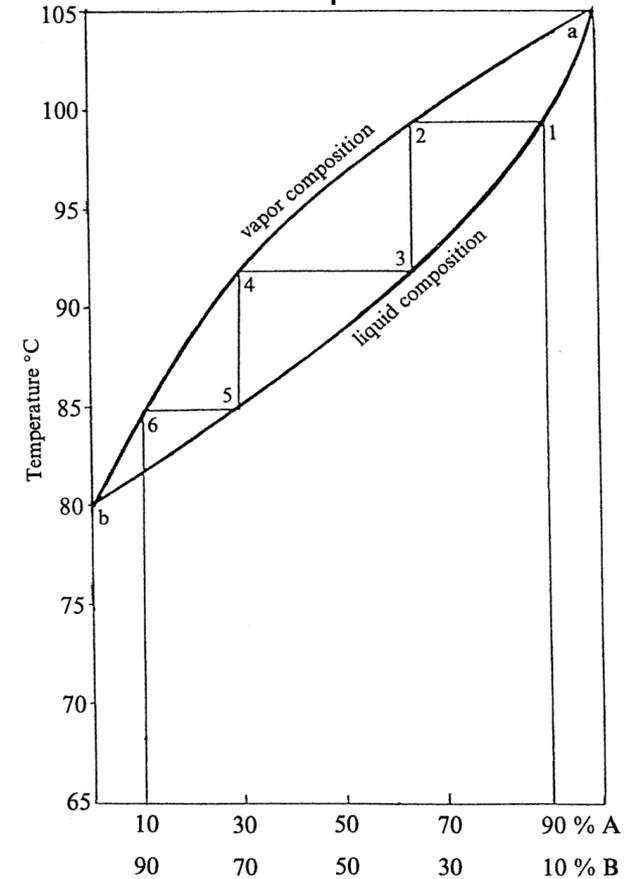
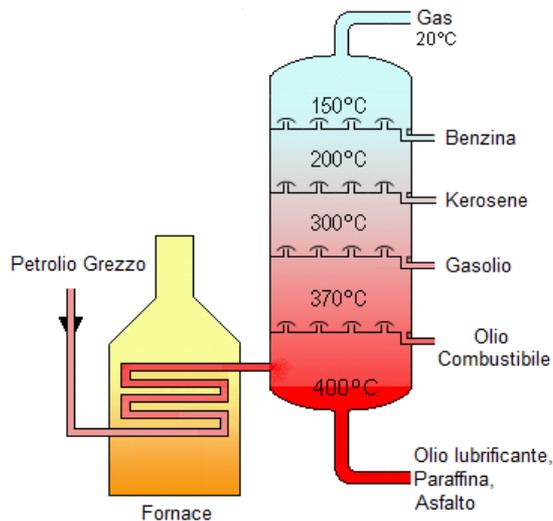
8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

12 bis

Sistemi multifasici - Separazioni a seguito di stadi in cui si instaurano stati di equilibrio

Esempio:

Sequenza di evaporazioni e condensazioni nella distillazione



Composition of the Phases

a: boiling point of pure A

b: boiling point of pure B

➤ **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 →

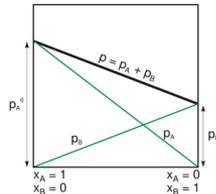
Dimostrazione:

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 $1 < \alpha < 5$

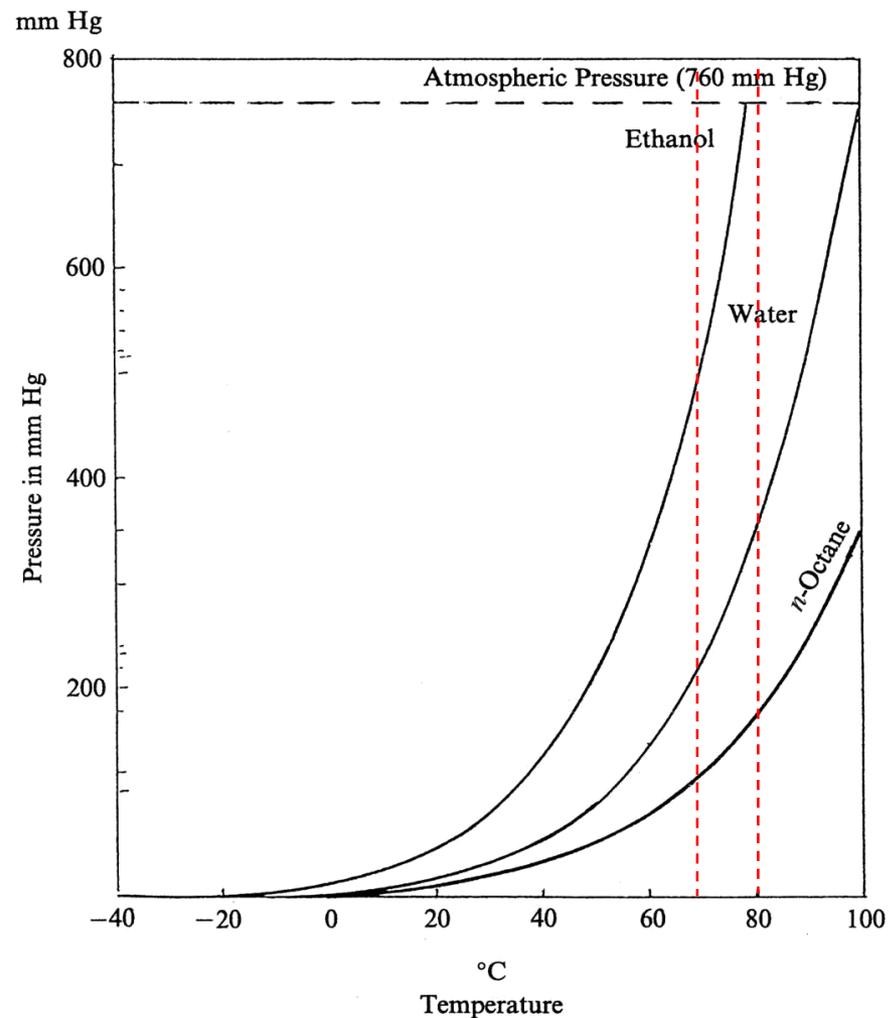
segue →

Esempio:

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

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

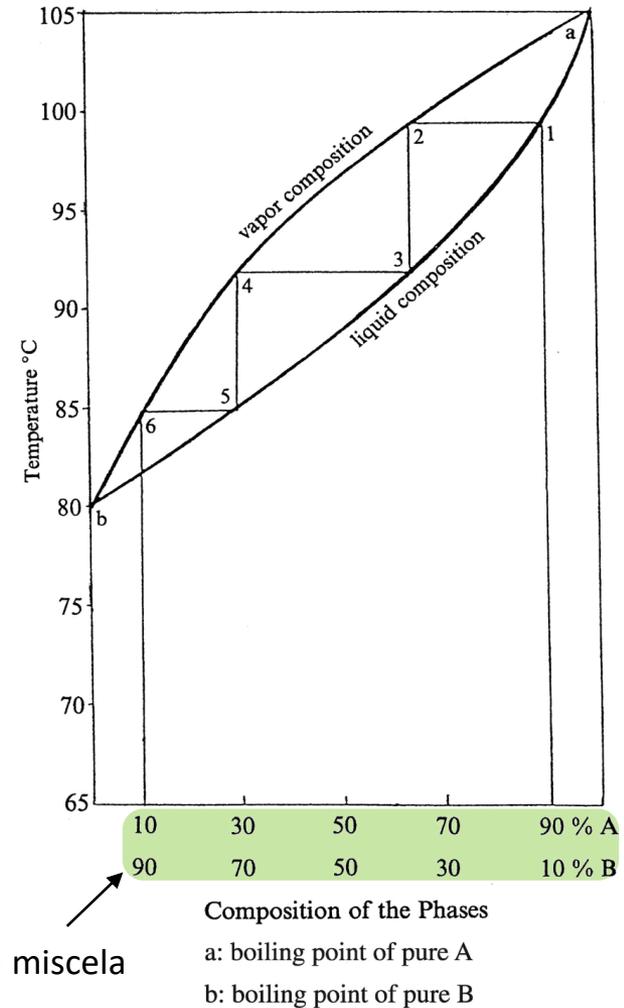
Etanolo-ottano: $\alpha_{70} = 4,3$; $\alpha_{80} = 4,5$



© 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 →

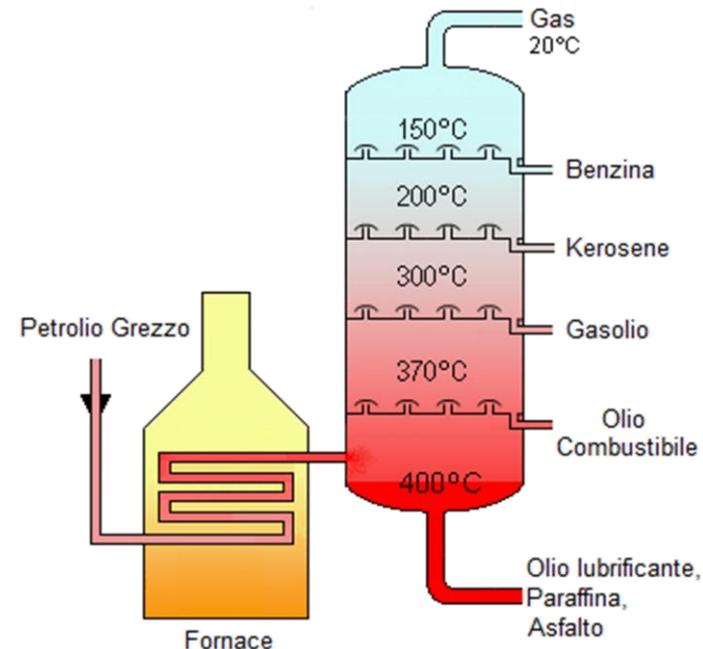
Operativamente nell'industria di processo:

<https://www.youtube.com/watch?v=M7AL7-44YTc>

Nelle torri di distillazione si distinguono fisicamente dei piatti in cui si instaura un equilibrio tra il liquido a una certa composizione e il suo vapore a una T definita.

Colonna con piatti a campanelle (bubble cap trays)

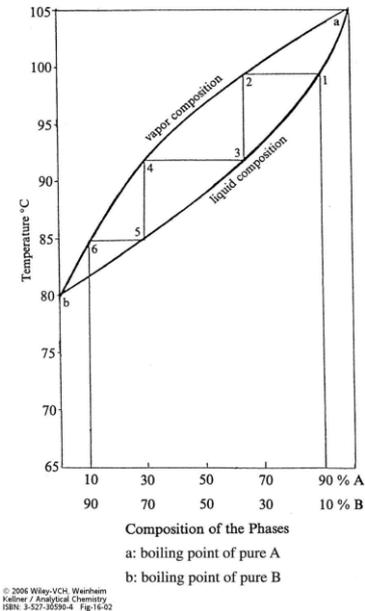
<https://www.youtube.com/watch?v=mnbQ5dGjmbY>



➤ Teoria dei piatti teorici per la distillazione

In una apparecchiatura sofisticata di laboratorio 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.

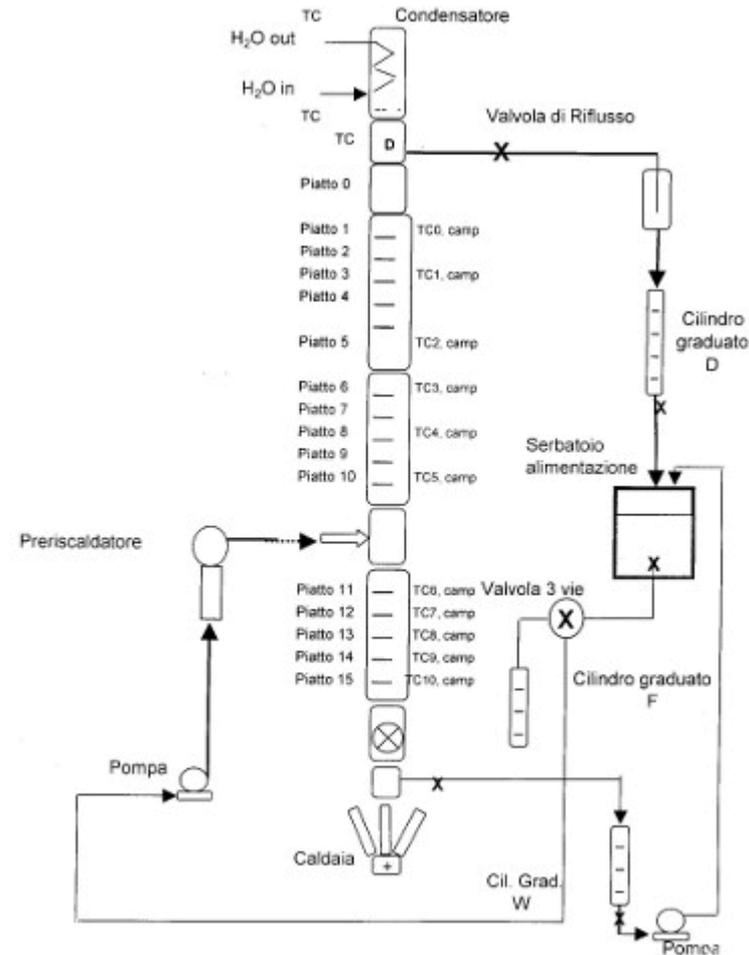
Nella realtà la variazione della concentrazione della componente più volatile è continua nella colonna di distillazione.

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.*

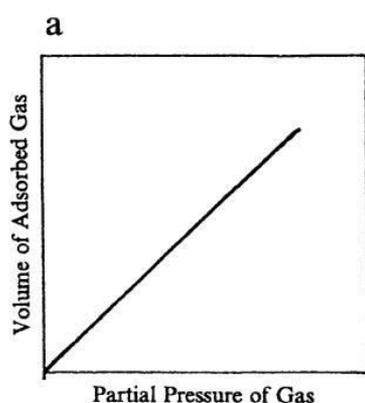


Equilibri Gas-Solido

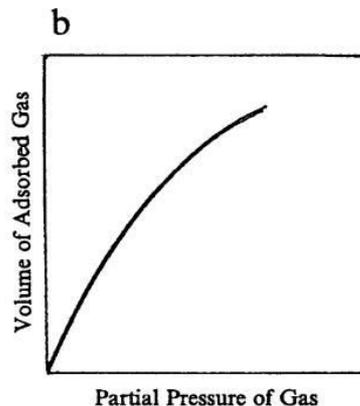
- *Le superfici solide (adsorbenti) possono legare molecole di gas con cui entrano in contatto (adsorbati); il fenomeno è detto di **adsorbimento**.*
- *L'adsorbimento può coinvolgere superfici esterne o interne del solido (es. pori, canali capillari, fessure).*
- *L'adsorbimento in generale coinvolge 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**

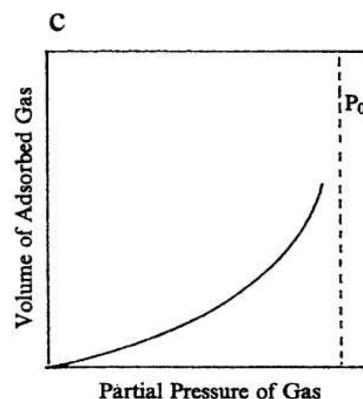
- *Il quantitativo di gas adsorbito si esprime come volume di gas adsorbito a T e P standard;*
- *La distribuzione di una specie chimica tra il solido e la fase gassosa è descritta da isoterme di adsorbimento (a temperatura costante), in cui il volume di gas adsorbito è riportato in grafico vs. la pressione parziale della sostanza.*
- *Grandi volumi vengono adsorbiti ad alte pressioni di vapore;*
- *Piccole quantità di gas vengono adsorbite ad alte temperature.*



(a)
Caso ideale

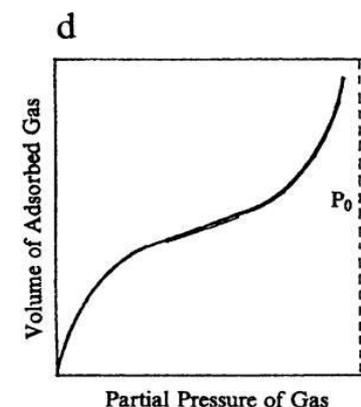


(b)
Saturazione:
solo un certo numero
di siti di adsorbimento
è disponibile nella fase
solida



P_0 : Gas Pressure where a gas liquifies

(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](#)

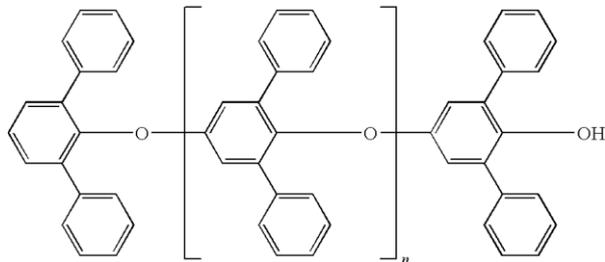
[Welding Respiratory Systems](#)

[Replacement Parts & Accessories](#)

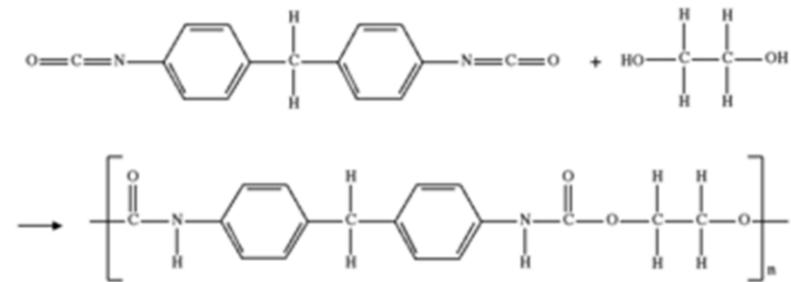


➤ **Materiali adsorbenti comuni**

- 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)

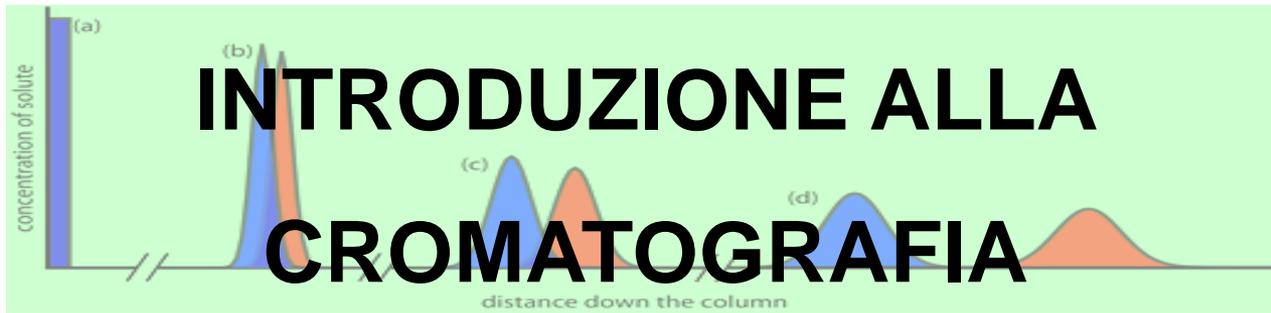


Polimeri porosi Tenax basati sul
2,6-diphenyl-p-phenylene oxide



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

INTRODUZIONE ALLA CROMATOGRAFIA



INTRODUZIONE

Le tecniche di separazione cromatografica sono state all'inizio sviluppate per ovviare alle limitazioni delle tecniche di separazione (estrazione) liquido-liquido.

Infatti, supponendo di dover identificare e quantificare un analita presente in un campione in cui sono presenti una o più sostanze interferenti che impedirebbero di ottenere il risultato voluto utilizzando il metodo strumentale di interesse (es. spettroscopia UV-Vis, spettrometria di massa, etc...), è necessario **separare l'analita dagli interferenti**.

Le limitazioni principali per questa operazione utilizzando la separazione liquido-liquido sono due:

- se gli interferenti (o gli analiti) sono più di uno, la procedura di separazione diventa lunga e complessa;
- l'efficienza della separazione dipende dal coefficiente di distribuzione del/degli analiti e del/degli interferenti nei due liquidi.

segue →

Esempio:

Supponiamo di dover separare 1 analita (A) e 1 interferente (I) mediante separazione L-L, con coefficiente di distribuzione 5 e 0.5 rispettivamente e presenti in L_1 alla medesima concentrazione.

Operando una prima separazione L_1 - L_2 con volumi uguali dei due solventi si ottiene una rimozione di A da L_1 circa dell'83% e di I circa del 33%.

Operando una seconda separazione per ottenere una rimozione di A da L_1 del 97% si ottiene anche una rimozione di I del 55%.

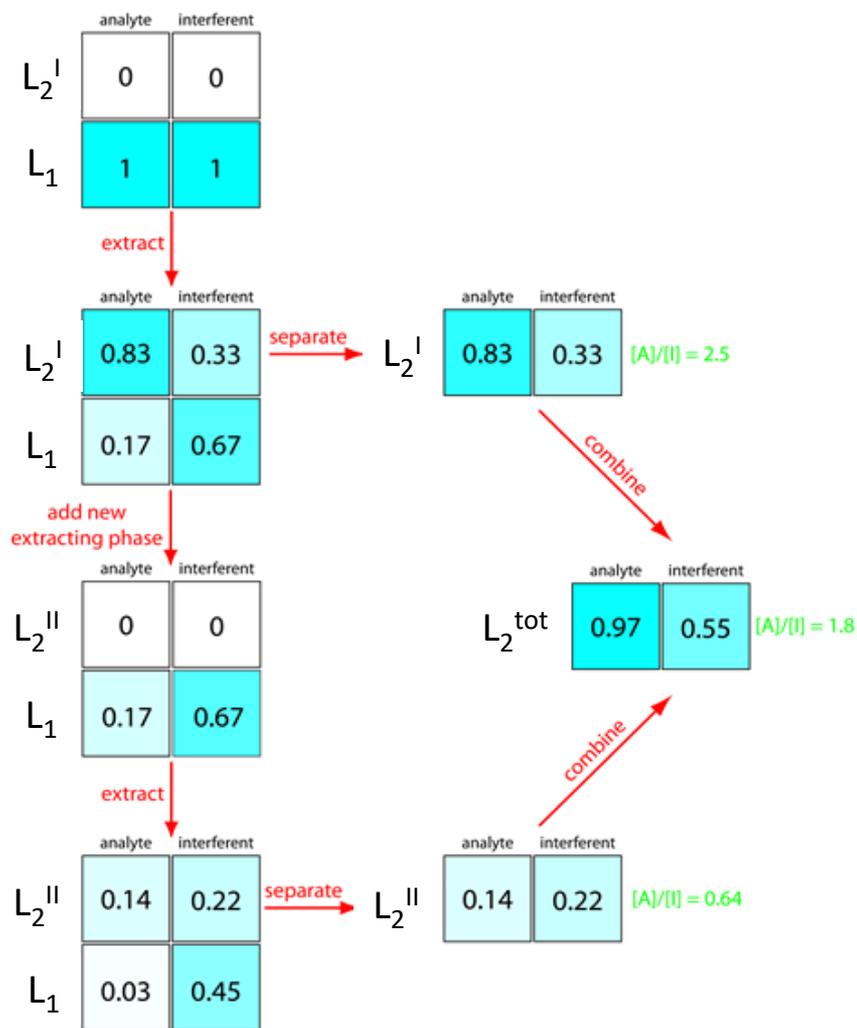
(Una terza separazione porta a rimozione di A da L_1 del 99% ma anche di I del 70%...)

Di fatto non esiste una combinazione di numero di estrazioni/volumi utilizzati che permetta di ottenere una separazione accettabile.

Il problema principale è dato dal fatto che la separazione avviene in modo UNIDIREZIONALE, in questo caso da L_1 a L_2 .

segue →

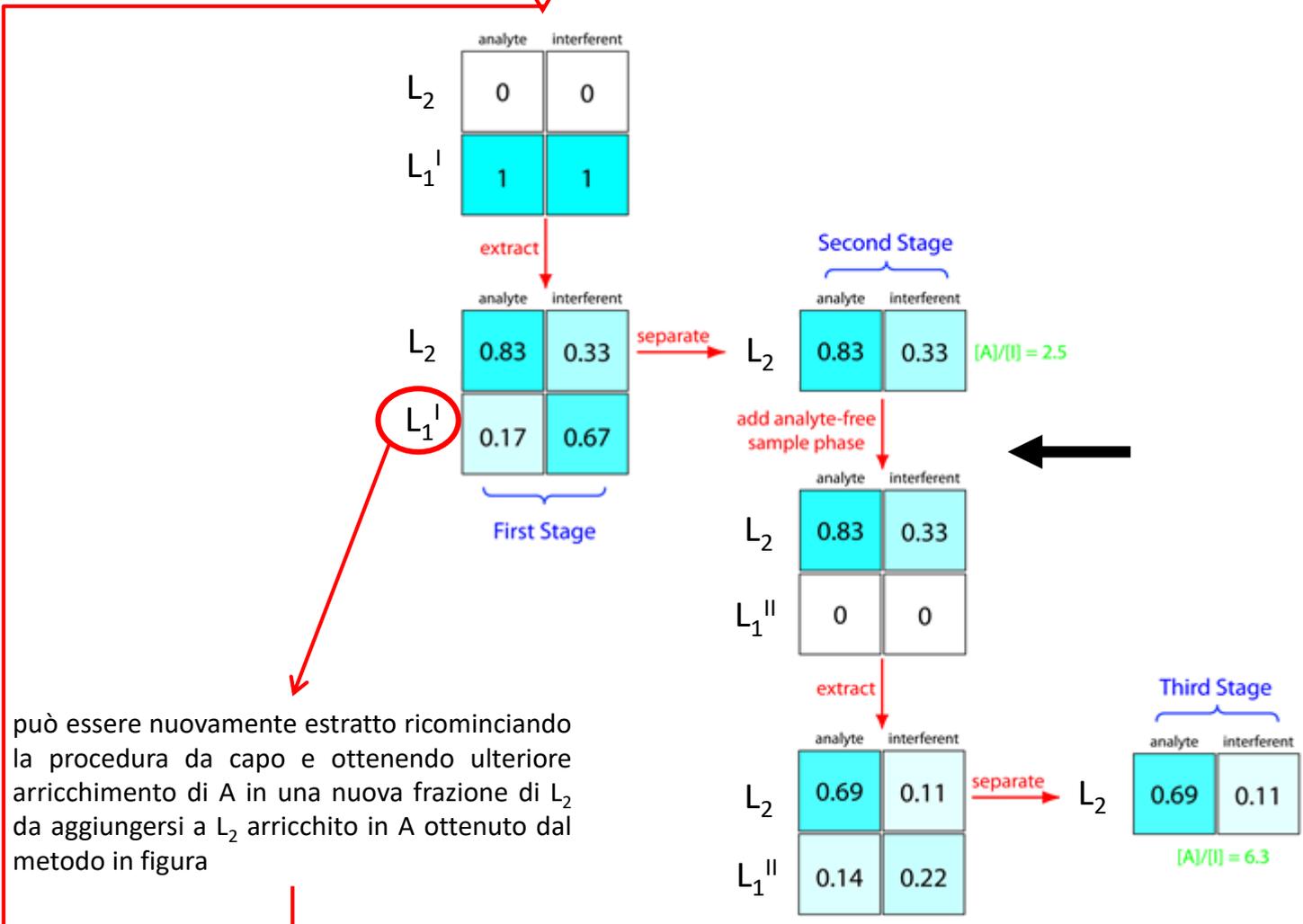
Nell'esempio precedente la prima separazione porta ad ottenere un rapporto $[A]/[I] = 2.5$ e la seconda a $[A]/[I] = 1.8$. Quindi la seconda separazione favorisce l'arricchimento di L_2 in sostanza interferente!!!!



segue →

Si può migliorare la separazione operando una **"retro-separazione"** cioè effettuando una prima separazione da L_1 a L_2 e poi una seconda da L_2 a L_1 con una nuova porzione di L_1 .

Poiché A ha coefficiente di distribuzione 5 tra L_2 e L_1 e I 0.5, la seconda operazione comporta che A non si sposti significativamente da L_2 mentre I "ritorna" in L_1 . In questo modo alla fine si ottiene $[A]/[I] = 6.3$.



può essere nuovamente estratto ricominciando la procedura da capo e ottenendo ulteriore arricchimento di A in una nuova frazione di L_2 da aggiungersi a L_2 arricchito in A ottenuto dal metodo in figura

segue →

Ripetendo lo schema precedente per un certo numero di cicli si ottiene una separazione significativa di A da I.

Questo processo di estrazione dell'analita "avanti e indietro" tra le due diverse fasi è detto **ESTRAZIONE in CONTROCORRENTE** e fu sviluppato da Craig negli anni '40.

Il fenomeno su cui si basa l'estrazione in controcorrente ha fornito le basi per lo sviluppo della **CROMATOGRAFIA MODERNA**.

In una **SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA** si fa scorrere una **FASE MOBILE** contenente il campione (analiti+interferenti) su una **FASE STAZIONARIA** che rimane fissa nello spazio.

Durante lo scorrimento della fase mobile i diversi componenti del campione si distribuiscono tra le due fasi a seconda dei loro rispettivi coefficienti di partizione.

Un componente che ha affinità per la fase stazionaria (cioè alto coefficiente di partizione rispetto ad essa) sarà trasportato dalla fase mobile più lentamente rispetto a componenti con maggior affinità per la fase mobile.

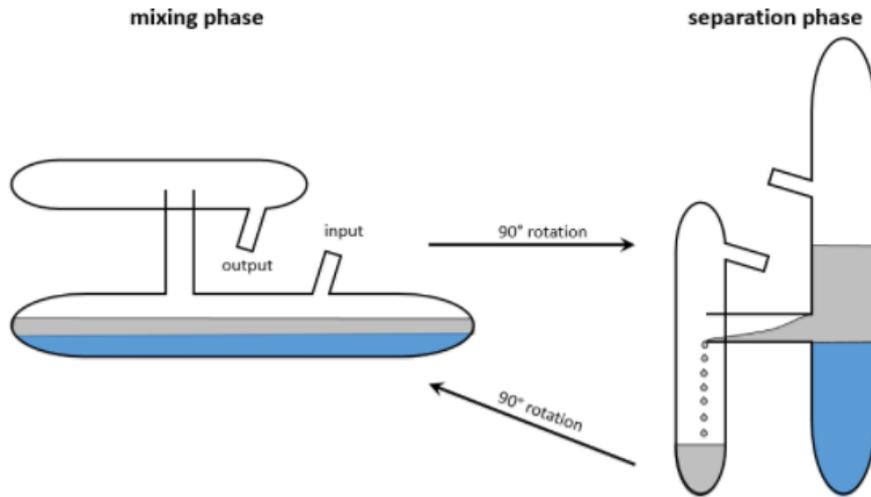
Utilizzando una fase stazionaria ed una fase mobile adatte alla specifica composizione del campione si ottiene una separazione delle componenti nel tempo all'uscita del sistema.



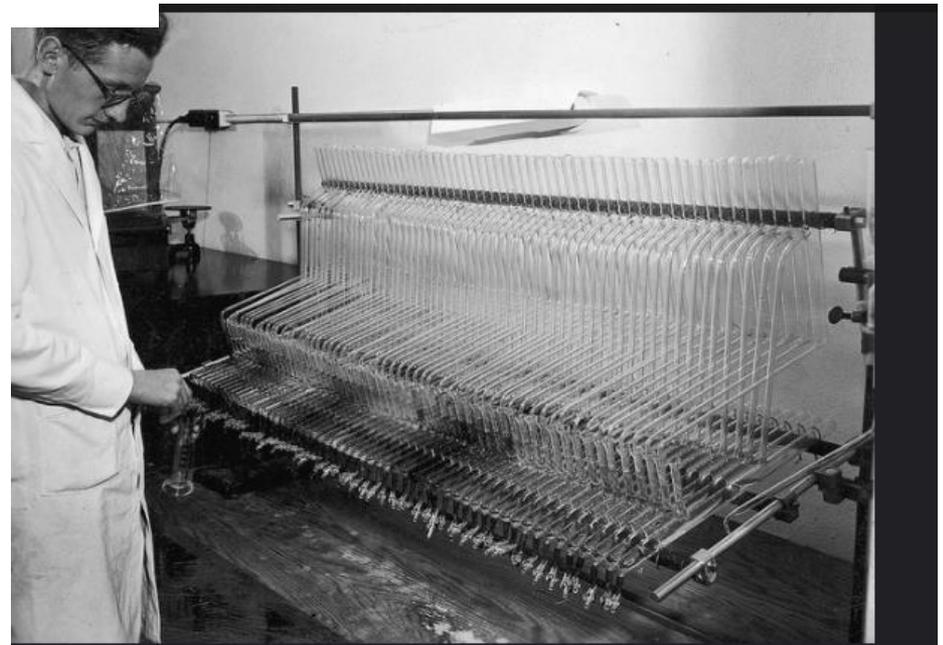
segue →

[Craig Apparatus](#)

This method has been optimized into the apparatus of Craig. Dozens to hundreds of H shaped tubes are connected. The next figure shows one tube.

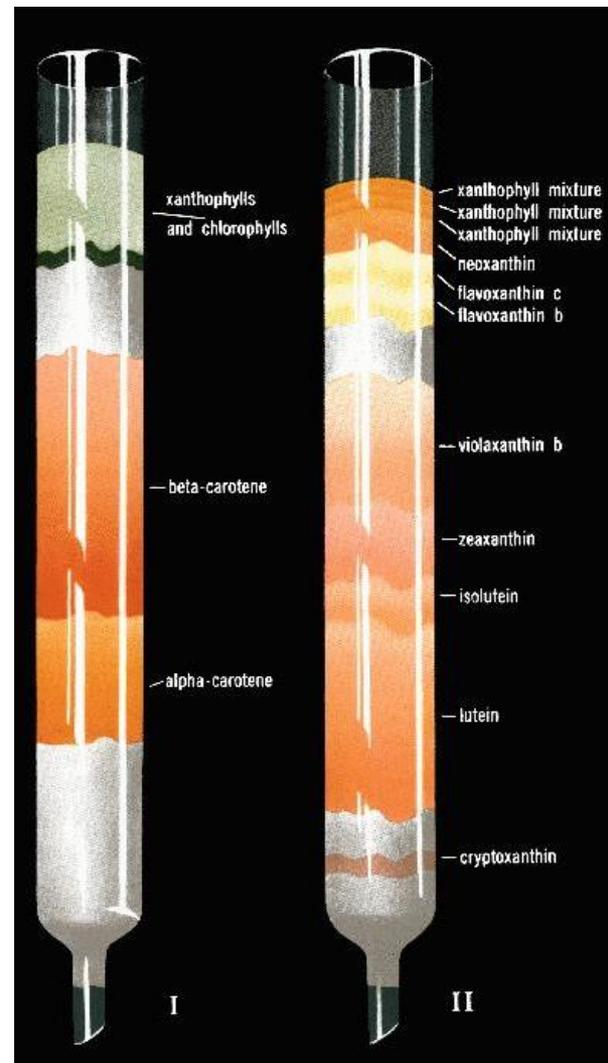
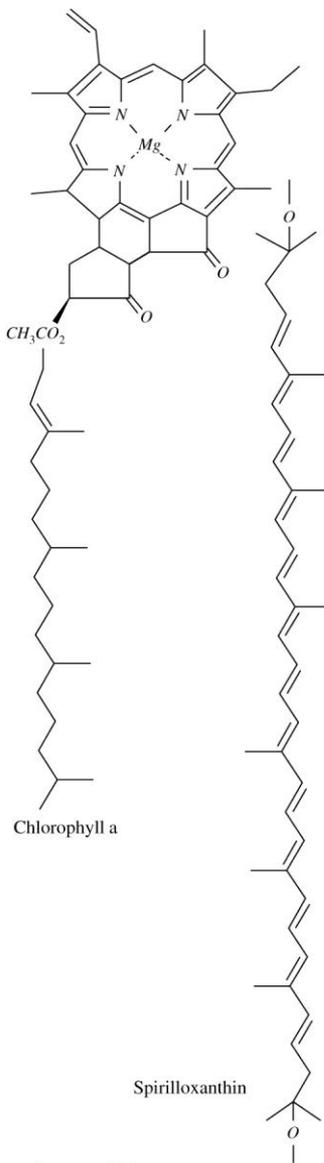


<http://brussels-scientific.com/?p=4673>



Il termine **cromatografia** è stato coniato all'inizio del XX secolo dal **botanico russo Mikhail Tswett** (o Cvet) che utilizzò una colonna impaccata con calcio carbonato (fase stazionaria) e una fase mobile di etere di petrolio per separare i pigmenti colorati da estratti di piante. I campioni si separavano in bande a diversi colori lungo la colonna. Il nome nasce dalle parole greche per "colore" (**chróma**) e "scrivere" (**gráfo**).

L'interesse per la tecnica di Tswett fu scarso finché **Martin e Syngé svilupparono la prima teoria della cromatografia** (Martin, A. J. P.; Syngé, R. L. M. "A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases," *Biochem. J.* 1941, 35, 1358–1366) ottenendo il Nobel per la Chimica nel 1952.

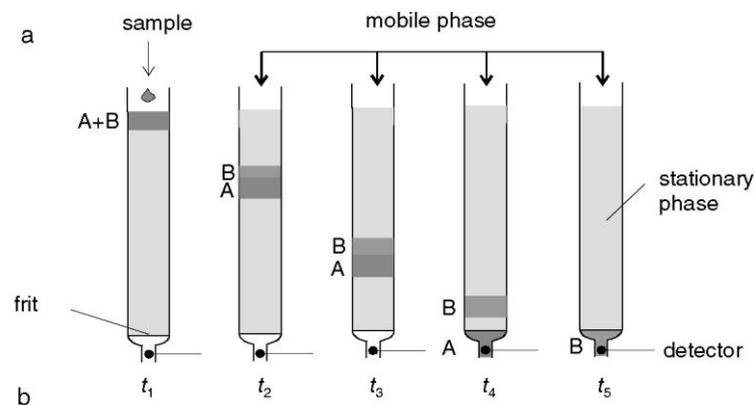


Classificazione delle cromatografie

Il principio della cromatografia è basato sul passaggio delle costituenti da separare tra due fasi immiscibili.

A questo scopo il campione è disciolto nella **fase mobile** (che può essere una fase liquida, gassosa o supercritica) e si muove attraverso una **fase stazionaria** che può essere un solido o film di liquido che riveste una superficie solida.

A seguito delle interazioni dei costituenti con le fasi mobile e stazionaria, dopo un tempo sufficiente essi si separano.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig:21-01

Fase stazionaria	Fase mobile		
	<i>gassosa</i>	<i>fluida</i>	<i>liquida</i>
<i>solida</i>	GSC (gas-solid chromatography)	SFC (supercritical fluid chromatography)	LSC (liquid-solid chromatography)
<i>liquida</i>	GLC (gas-liquid chromatography)	-	LLC (liquid-liquid chromatography)

segue →