SIMULAZIONE SECONDA PROVA SCRITTA ITI CHIM.-ITCM– ES 8–

a cura del prof.A.Tonini – www.andytonini.com

Il candidato svolga la prima parte della prova e risponda a due tra i quesiti proposti nella seconda parte.

PRIMA PARTE

Una miscela di due composti organici il cui comportamento può essere ritenuto ideale viene sottoposta a rettifica continua in una colonna a piatti operante a pressione di poco superiore a quella atmosferica. La miscela viene inviata in colonna dopo essere stata riscaldata alla sua temperatura di ebollizione. I vapori uscenti dalla testa della colonna sono condensati e dal liquido ottenuto si ricavano sia il riflusso, inviato in colonna, sia il distillato che, dopo essere stato raffreddato a temperatura prossima a quella ambiente, viene inviato a stoccaggio. Dal fondo della colonna, si ottiene il prodotto di coda che, raffreddato anch'esso a temperatura prossima a quella ambiente, viene inviato ad altre lavorazioni.I fluidi ausiliari sono il vapor d'acqua per il riscaldamento, l'acqua industriale per il raffreddamento.

Il candidato,prevedendo i recuperi di calore opportuni, disegni lo schema dell'impianto idoneo a realizzare l'operazione richiesta, completo delle apparecchiature accessorie (pompe, valvole, serbatoi, ecc..) e delle regolazioni automatiche principali, rispettando, per quanto possibile, la normativa UNICHIM.

Inoltre completi l'elaborato con una relazione esplicativa riguardo alle scelte impiantistiche effettuate nello schema e ai criteri che consentono di realizzare recuperi di calore in una operazione di rettifica continua.

Il candidato descriva, infine, una tecnica analitica adeguata per l'analisi del componente più volatile nella portata in ingresso, nel distillato e nel residuo.

SECONDA PARTE

1) *La miscela descritta nella parte prima presenta le seguenti caratteristiche: alimentazione F= 5 mol/s, con frazione molare del componente più volatile x_f= 0,35.*
   Come già descritto, essa è liquida al punto di ebollizione. Si vuole ottenere un distillato D avente x_d= 0,97 e un residuo di coda W avente x_w= 0,05. Il calore latente (λ) di condensazione/evaporazione ΔH è pari a 35kJ/mol, considerato costante lungo tutta la colonna. Il rapporto di riflusso effettivo è 1,4$*$Rmin. La miscela in esame presenta una relazione di equilibrio tra le frazioni molari del componente più volatile in fase liquida (x) e in fase vapore (y) sintetizzata nella seguente tabella:

x	0	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	1
y	0	0,25	0,55	0,70	0,85	0,95	1

Il candidato calcoli:
Le portate di distillato e di residuo; i traffici in colonna; il numero di piatti necessari per l'operazione richiesta.
Il calore fornito/sottratto in coda e in testa alla colonna.

2) *Il concetto di equilibrio è fondamentale tanto in Tecnologie Chimiche Industriali quanto in Chimica Analitica Strumentale. Strategicamente, la potenziometria, può essere utile per il calcolo della costante di equilibrio (K_{eq}) di una reazione redox.*
   Il candidato, dopo aver spiegato i nuclei fondamentali della potenziometria, schematizzi la pila in cui avviene la seguente reazione complessiva da bilanciare:

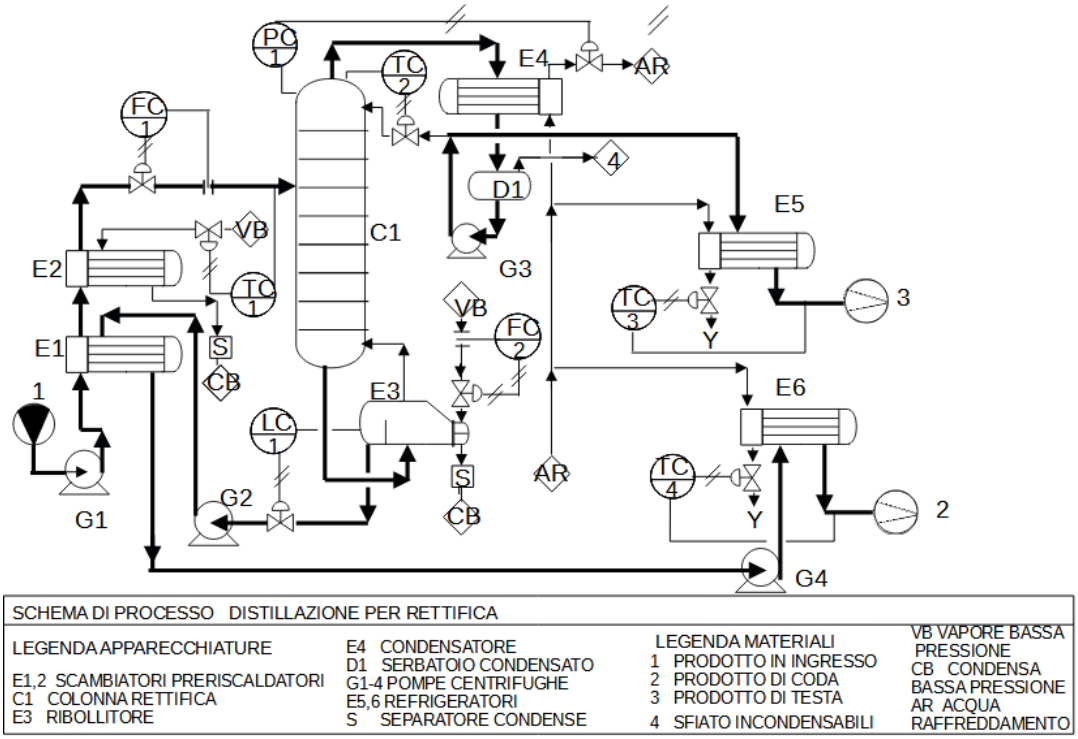
$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$$

   Determini infine la K_{eq} della reazione grazie ai valori dei potenziali standard di riduzione.
   $E^0 Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+} = +1{,}33\ V \qquad E^0 Fe^{3+} / Fe^{2+} = +0{,}77\ V$

3) *L'equilibrio tra fase liquida e aeriforme è descritto dalle leggi di Dalton, di Raoult e di Henry. Il candidato descriva le leggi evidenziandone le sovrapposizioni e le differenze, riferendosi ai campi di applicazione in base alle caratteristiche delle miscele considerate.*

4) *La legge di Lambert-Beer è alla base dei metodi spettroscopici. Il candidato, dopo aver esposto i nuclei fondamentali delle numerose tecniche analitiche correlate ai metodi ottici, descriva tale legge, i campi di applicazioni e i limiti della stessa.*

Risoluzione:
PRIMA PARTE



RELAZIONE:

a) relazione esplicativa riguardo alle scelte impiantistiche effettuate nello schema e ai criteri che consentono di realizzare recuperi di calore in una operazione di rettifica continua. Tipologie di colonna - Tipo di recuperi energetici – scelta R operativo - Sistemi di controllo. [vedi docum.a parte nel sito]

b) Per l'analisi di un componente organico volatile, si può utilizzare la tecnica analitica della cromatografia a gas (GC). La GC è una tecnica analitica molto utile per l'analisi di composti organici volatili, poiché è in grado di separare e identificare anche tracce di sostanze presenti in campioni complessi. Tuttavia, è importante prestare attenzione alla preparazione del campione, al fine di garantire una buona riproducibilità dei risultati e una corretta identificazione dei componenti. Inoltre, è possibile combinare la GC con altre tecniche analitiche, come la spettrometria di massa (MS), per ottenere informazioni più dettagliate sulla struttura chimica dei componenti identificati. [vedi docum.a parte nel sito].

x	0	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	1
y	0	0,25	0,55	0,70	0,85	0,95	1

SECONDA PARTE: noti i dati della curva di eq. =>

1-distillazione per rettifica continua **-**

dati: F= 5mol/s; x_F=0,35; q=1; x_D=0,97; x_W=0,05; ΔHcond/evap=35kJ/mol; k=1,4; dati di eq come in tab.; **determinare** D; W; L L' V V'; Npiatti; Qrib Qcond.

Soluzione:

F= D + W; $Fx_F=Dx_D+Wx_W$;

D= F $(x_F-x_W)/(x_D-x_W)$= 1,63mol/s;

W= 3,37mol/s;

Si costruisce il grafico con curva equilibrio; retta q=1 di ascissa $x=x_F/q$;

dal grafico (condiz.pinch):

=>ymin=0,39 = $x_D/(R_{min}+1)$;

=>Rmin= 1,49; **Rop** = kRmin = **2,082**

=> $y_{op} = x_D/(R_{op}+1)$ =0,31

riporto sul diagramma; eseguo i calcoli:

R=L/D; L=D * R= 3,39 mol/s

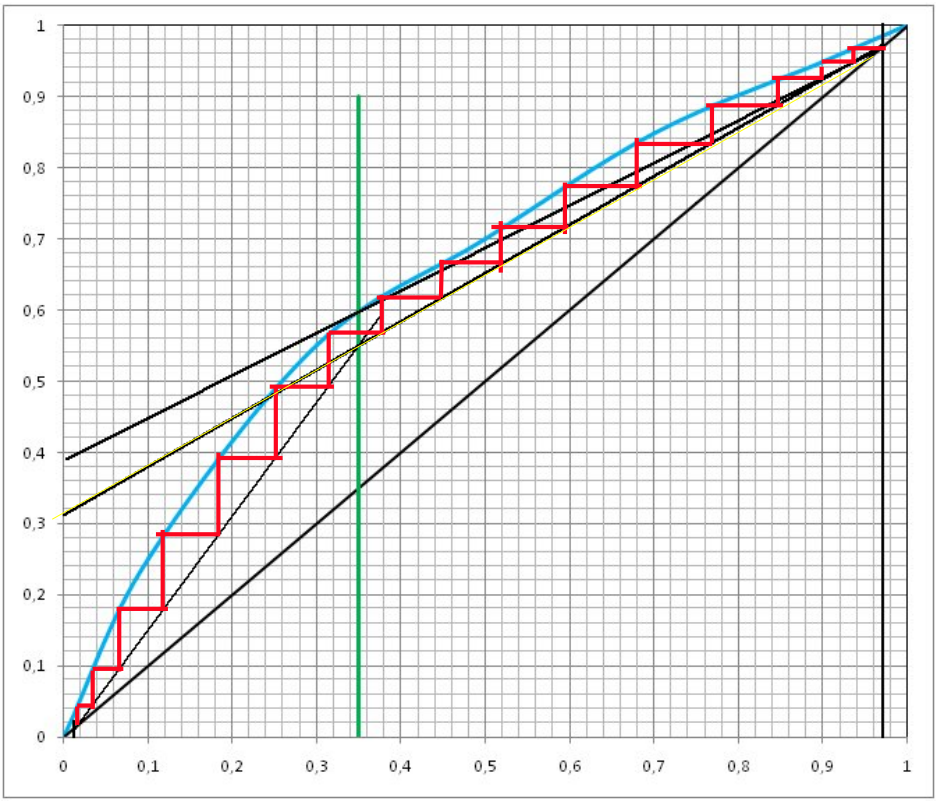
V=D(1+R)=5,03mol/s L'=L+q F=8,39mol/s

V'=V=5,03 mol/s

Qcond= V*ΔH =176 kJ/s [kW]

Qribol= V'*ΔH=176 kJ/s

dalla costruz.grafica, dall'alto, il Npiatti = 16



2- La **potenziometria** è una tecnica analitica che si basa sulla misurazione del potenziale elettrico di una soluzione. Questa tecnica è molto utile per il calcolo della costante di equilibrio (Keq) di una reazione redox, poiché il potenziale elettrico di una soluzione è direttamente correlato alla concentrazione delle specie presenti e alla loro capacità di cedere o acquisire elettroni.
I nuclei fondamentali della potenziometria includono l'uso di un elettrodo di riferimento, che fornisce un potenziale costante di riferimento, e un elettrodo indicatore, che viene immerso nella soluzione di interesse e misura il potenziale elettrico della soluzione. Inoltre, la potenziometria si basa sulla relazione di Nernst, che descrive la relazione tra il potenziale elettrico di una soluzione e la concentrazione delle specie presenti. La relazione di Nernst è espressa dalla seguente equazione: $E = E^0 - (RT/nF) * \ln(Q)$, dove E è il potenziale elettrico della soluzione, E^0 è il potenziale standard della reazione, R è la costante dei gas, T è la temperatura, n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, F è la costante di Faraday e Q è il rapporto tra le concentrazioni delle specie ossidanti e riducenti presenti nella soluzione.
Schema della pila La reazione complessiva bilanciata è: $\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \Rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O}$
Questa reazione si può suddividere in due semireazioni di ossidazione e riduzione:
Semireazione di **riduzione**: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ Pot. standard riduzione: $E^0_{red} = +1.33$ V
Semireazione di **ossidazione**: $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + e^-$ Pot. standard riduzione: $E^0_{red} = +0.77$ V
La pila si compone di due semicelle separate collegate da un ponte salino: la semicella contenente la soluzione di bicromato e la semicella contenente la soluzione di Fe^{2+}.
In questa pila, la reazione totale avviene quando gli ioni bicromato si riducono a ioni cromato sulla semicella di destra e gli ioni Fe^{2+} si ossidano a Fe^{3+} sulla semicella di sinistra.
Il **potenziale totale della pila** può essere calcolato come la differenza tra i potenziali standard delle semireazioni coinvolte nella reazione:
E^0_{red} tot = E^0_{red} (semicella destra) - E^0_{red} (semicella sinistra)
E^0_{red} tot = (+1.33 V) - (+0.77 V) = +0.56 V [valore positivo: la reazione è spontanea e può generare corrente elettrica]
La costante di equilibrio (Keq) può essere calcolata utilizzando la relazione di Nernst e il potenziale totale della pila:
$Keq = \exp[(nF/RT) * E^0tot]$
Dove: n = 6 (numero di elettroni coinvolti nella reazione) F = 96,485 C/mol (costante di Faraday) R = 8,314 J/K*mol (costante dei gas) T = temperatura in Kelvin; assumendo una temperatura di 25°C (298 K), si ottiene:
$Keq = \exp[(6*96,485)/(8,314*298)*(+0.56)] = 1.1 \times 10^{12}$
Quindi, la Keq della reazione è molto elevata, indicando che la reazione procede in avanti in modo molto efficiente.

3 - Le leggi di Dalton, di Raoult e di Henry sono tre leggi che descrivono l'equilibrio tra fase liquida e aeriforme. Ciascuna di esse si applica a tipi specifici di miscele e presenta alcune sovrapposizioni e differenze.
La legge di **Dalton**, nota anche come legge delle pressioni parziali, afferma che la pressione totale di una miscela di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali dei singoli gas che la compongono. In altre parole, la pressione di ogni gas in una miscela è indipendente dalla presenza degli altri gas. Questa legge si applica a **miscele di gas ideali**; $P = P_A + P_B$.
La legge di **Raoult**, invece, descrive l'equilibrio di una soluzione liquida binaria, cioè una miscela di due liquidi miscibili. Essa afferma che la pressione parziale di ogni componente della soluzione è uguale alla pressione di vapore del componente puro moltiplicata per la sua frazione molare nella soluzione. In formule matematiche:
$P_A = X_A * P^0_A$; $P_B = X_B * P^0_B$ dove P_A e P_B sono le pressioni parziali dei componenti A e B, X_A e X_B sono le loro frazioni molari, e P^0_A e P^0_B sono le pressioni di vapore dei componenti puri. La legge di Raoult si applica solo a **soluzioni ideali**, cioè in cui non ci sono interazioni tra le molecole dei componenti.
Infine, la legge di Henry si applica a **soluzioni di gas in un liquido**, cioè a miscele di un gas e di un liquido **immiscibili**. Questa legge afferma che la quantità di gas disciolta in un liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas sulla superficie del liquido stesso.
In formule matematiche: $C = k_H * P_{gas}$
dove C è la concentrazione del gas nel liquido, k_H è il coefficiente di solubilità del gas e P_{gas} è la pressione parziale del gas sulla superficie del liquido. La legge di Henry si applica solo a gas ideali e a soluzioni diluite.
In sintesi, le leggi di Dalton, Raoult e Henry descrivono ciascuna un tipo di equilibrio tra fase liquida e aeriforme, ma con differenti applicazioni e presupposti. La legge di Dalton si applica a miscelazioni di gas ideali, la legge di Raoult a soluzioni liquide binarie ideali e la legge di Henry a soluzioni di gas in liquidi immiscibili. Tutte e tre le leggi sono importanti strumenti per la comprensione dei processi di equilibrio tra fase liquida e aeriforme, in ambito chimico, fisico e biologico.

4 - La legge di Lambert-Beer, o legge di Beer, è uno dei principi fondamentali dei metodi spettroscopici. Essa afferma che la quantità di luce assorbita da una soluzione è direttamente proporzionale alla concentrazione del soluto e alla lunghezza del percorso attraverso cui la luce attraversa la soluzione stessa.
In formule matematiche, la legge di Lambert-Beer si esprime come segue: $A = \varepsilon c l$
dove A rappresenta l'assorbanza della soluzione, ε è il coefficiente di assorbimento molare, c è la concentrazione del soluto e l è la lunghezza del percorso della luce nella soluzione. Il coefficiente di assorbimento molare ε dipende dalle proprietà chimiche del soluto e dalla lunghezza d'onda della luce utilizzata.
La legge di Lambert-Beer trova ampio impiego in numerose tecniche analitiche spettroscopiche, come la spettrofotometria UV-Vis, la spettroscopia infrarossa, la spettroscopia Raman e la fluorimetria. Questi metodi si basano sulla misura dell'assorbanza della luce da parte della soluzione, che fornisce informazioni sulla concentrazione e sulla composizione chimica del campione.
Tuttavia, la legge di Lambert-Beer ha anche alcuni limiti. In particolare, essa presuppone che la soluzione sia omogenea e trasparente alla lunghezza d'onda della luce utilizzata. Inoltre, l'assorbanza non è sempre direttamente proporzionale alla concentrazione, soprattutto per alte concentrazioni o per soluzioni molto concentrate. In questi casi, si possono verificare effetti di autoassorbimento o di saturazione, che possono compromettere la precisione della misura. La legge di Lambert-Beer rappresenta uno strumento fondamentale per la quantificazione di soluti mediante tecniche spettroscopiche: per ottenere risultati precisi ed affidabili è necessario tener conto delle limitazioni e dei potenziali effetti interferenti.