

CHIMICA INDUSTRIALE 1

Fondamenti che stanno alla base dei processi di separazione.

Conoscenza degli aspetti CINETICI e TERMODINAMICI.

MASTER COPY

Tel. 050 8312126

Cell. 388 9837745

ESAME: SCRITTO + ORALE

↓
5-6 esercizi numerici applicativi

↳ verifica capacità di integrare argomenti, spiegare, descrivere scelte di processo.

Poi lo scritto, va fatto l'orale nella stessa sessione.

Ricevimento: lunedì dopo lezione, martedì dopo lezione.

Libro di testo: non c'è, ci sono dispense + materiale che ci procurerà.

CRISTALLIZZAZIONE

SISTEMI SOLIDO/LIQUIDO: sistema all'interno del quale scattano equilibri solido-liquido (acqua + NaCl) → il sale viene solubilizzato nell'acqua a certe condizioni, formando una miscela omogenea = FASE LIQUIDA, ma posso far evaporare l'acqua facendola diventare un sistema solido-liquido con 1 FASE SOLIDA e 1 FASE LIQUIDA, la termodinamica mi dà le condizioni per le quali avverrà questa situazione (concentrazione sale a quella T = solubilità sale a quella T), ci vuole però del tempo → si deve curare l'aspetto cinetico.

REGOLA DELLE FASI

(per sistemi non reagenti)
$$V = C + 2 - F$$

varianza $\overset{\text{temp. e pressione}}{\text{indipendenti}}$ $\overset{\text{fasi}}{\text{indipendenti}}$

si variabili intensive (T, P, composizione...) da fissare per individuare univocamente un sistema

(nel caso dei sistemi solido-liquido)

$$V = C + 1 - F$$

temp.

Temperatura e pressione dettano l'equilibrio (potenziale chimico), nel solido-liquido la temp. ha un effetto + marcato rispetto alla pressione. Per le FASI CONDENSATE (solido, liquido) la pressione ha un effetto molto debole sulle attività delle specie in gioco.

(rapporto tra fugacità e fugacità di riferimento)

$$a = \frac{f(P)}{f_{ref}(1 \text{ atm})}$$

Nello stato standard

$f_{ref} \equiv P^{\circ}$ (tensione di vapore) che se non varia significativamente con la pressione (in fasi condensate)

→ La Pressione non ha un grande effetto sull'attività, fissata una temp.

→ i potenziali chimici dipendono solo della Temperatura

esempio sistema $H_2O - NaCl$

Calcolo C indipendenti:

$H_2O(l)$, $NaCl(s)$, $Na^+(aq)$, $Cl^-(aq)$, H^+ , OH^- (+ formule istrate del sale)

→ C indipendenti = 6 - vincoli supponiamo di non avere

↓ • Kps costante di solubilità

• K_w dell'acqua

• elettroneutralità $[Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$
somma cariche positive = somma cariche negative

• pH (mentre in questo caso)

→ = 6 - 4 = 2 → sistema a 2 componenti indipendenti

⇒ $V = 2 + 1 - F = 3 - F$ → numero dei gradi di libertà

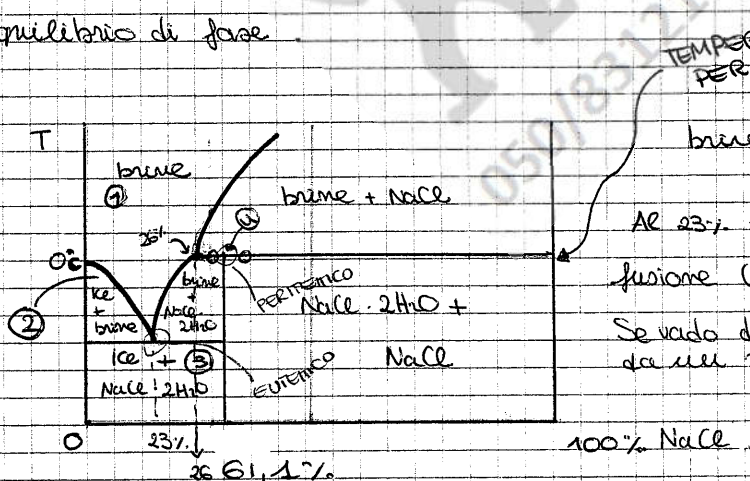
n° variabili intensive che possono variare entro un certo intervallo senza che il sistema alteri il numero di fasi presenti.

A livello estensivo può succedere qualcosa ma le fasi restano le stesse

DIAGRAMMI DI FASE rappresentazione grafica

- A un componente: dipende da T e P
- A + componenti: dipende da T, P e Composizione

Ma nei sist. solido - liquido la P è trascurabile: si riporta la Temp in ordinata, la Composizione in ascissa. Le curve rappresentano l'equilibrio di fase.



TEMPERATURA PERITETICA

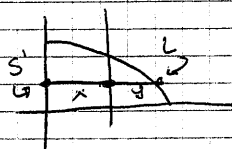
brine = SALINITÀ = elevata come di sale

Al 23% EUTETICO = temp. di minima fusione (vista dal brine verso l'alto)

Se vado dall'alto verso il basso passo da un sistema a 4 fase ad uno bifasico.

Posso ricavarmi le frazioni in peso di composizione con

REGOLA DELLA LEVA



$$\frac{y}{x+y} = \text{frazione di SOLIDO}$$

alternativa ad un bilancio di materia

aiuta graficamente

Varianza in ① $V=2 \rightarrow$ si possono variare 2 variabili intensive contemporaneamente (T, C) senza che cambi il numero di fasi presenti (4 liquida)

Varianza in ② $V=1 \rightarrow$ se varia la T , la composizione è ^{fissata} decisa dal grafico. Ho la libertà di variare 1 sola variabile. Se invece decido, stabilisco una composizione \rightarrow devo essere a una determinata T .
Una variabile intensiva è libera, l'altra è determinata dagli equilibri termodinamici.

MASTER COPY

Tel. 050 8312126

Cell. 388 9837745

PUNTO EUTETICO \rightarrow la varianza $V=0$ si arriva

il solido eutettico è una miscela di ghiaccio (acqua solida) e di sale che formano un'unica fase omogenea, è un composto omogeneo. Qui ho fase liquida, solida (ghiaccio) e si forma il nuovo solido eutettico \rightarrow varianza $\phi \rightarrow$ posso solo accompagnare la trasf. eutettica finché non si arriva all'equilibrio.

Temp. e composizione rimangono costanti, si deve dare tempo e sottrarre calore così che il sistema evolva all'equilibrio.

Il liquido solidifica come fosse un composto puro.

③ Quando tutto il liquido si è trasformato, se continuo a sottrarre calore vado in zona ③ dove la varianza $V=1$ quindi continuando a sottrarre calore, causo un abbassamento di T .
 \rightarrow raffreddamento di un solido (ghiaccio puro + sale idrato).

Se mi metto a destra dell'eutettico e raffreddo, invece del ghiaccio puro all'inizio mi si forma il sale idrato.

MASTER COPY

Tel. 050 8312126

Cell. 388 9837745

SEGUENDO LA LINEA VERDE

$T_{peritettica}$ quando si formano composti intermedi, Raffreddando un liquido (linea) ho inizialmente formazione di NaCl anidro fino alla $T_{peritettica}$, a questa T iniziano a formarsi cristalli di solido idrato, ④ sulla linea ho varianza $\phi \rightarrow$ ho liquido, NaCl e inizia a formarsi $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Per prevedere cosa succede vado un pochino avanti fino a quando non recupero varianza 1. Una volta sbloccato il sistema dopo mi scompare l'anidro \rightarrow l' NaCl si ricombina, a T costante con il liquido per dar luogo a $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se queste situazioni sono possibili termodinamicamente posso poi verificare che lo siano anche dal punto di vista della cinetica.

Scendendo poi, sparisce l'NaCl anidro che è servito a formare l'NaCl · 2H₂O.

Se ho 100g di NaCl · 2H₂O, quant'è la % di NaCl?

$$\begin{array}{ccc} \text{peso molecolare} & 58,5 & 36 \\ \downarrow & & \downarrow \\ 100 \cdot (58,5 + 36) = x = 58,5 \\ \downarrow \\ x = 21,9 \end{array}$$

SEGUENDO LA LINEA GIALLA

La trasf. peritettica comporta la scomparsa della fase liquida

→ varianza 1 si acquista per spartizione di fase liquida → otteengo 2 fasi solide.

PUNTO DI FUSIONE INCONGRUENTE = PUNTO PERITETTICO

andando dal basso verso l'alto si forma un liquido che non ha la stessa composizione del solido che sta fondendo.

Il punto di fusione congruente in questo caso è l'eutettico: il liquido ha la stessa composizione del solido che sta fondendo.

esercizio Soluzione al 30% w di NaCl in H₂O viene raffreddata da 25°C fino alla T_{peritettica} (≈ 0°C). (come circa sulla linea verde)

Si genererà un solido e un liquido. Voglio sapere quanti Kg di liquido e solido, che % di NaCl nel solido e nel liquido. Sono sulla linea del peritettico.

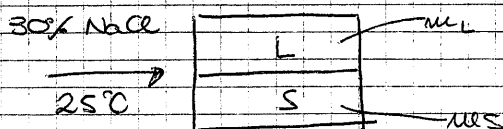
$$\text{Liquido} = \frac{38-30}{38-26} \cdot 1 \text{ kg} = m_L =$$

$$\text{Solido} = \frac{30-26}{38-26} \cdot 1 \text{ kg} = m_S =$$

Coi bilanci:

2 bilanci (ho 2 componenti).

L'acqua è un componente chiave



bilancio acqua $\rightarrow 0,7 = m_L (1 - 0,26)$

$m_L = 0,946 \text{ kg}$

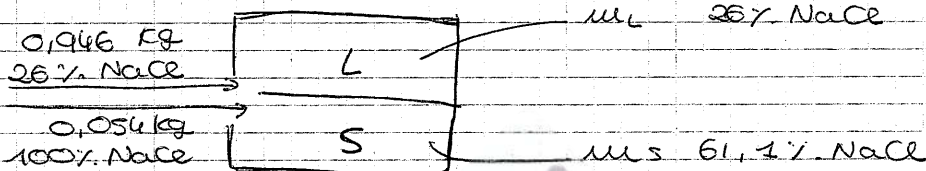
$1 = m_L + m_S \rightarrow m_S = 0,054 \text{ kg}$

$m_L \rightarrow 26\% \text{ NaCl}$

$m_S \rightarrow 100\% \text{ NaCl}$

dopo la peritektica

premia della peritektica



Faccio bilancio

$$\begin{cases} 0,946 \cdot 0,26 + 0,054 = \\ = m_L \cdot 0,26 + m_S \cdot 0,611 \\ m_S + m_L = 1 \end{cases}$$

svolgo e trovo

le nuove composizioni dopo il peritektico

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Se ho una soluzione con una certa concentrazione di NaCl, se evapora H_2O a T costante \rightarrow NaCl in concentrazione aumenta \rightarrow mi muovo in ORIZZONTALE, a T costante \rightarrow precipita sale quindì e la soluzione si arricchisce sempre di più di sale. Nel momento in cui si forma la prima particella di solido ho \dots soluzione in eq. con il solido \rightarrow devo fornire calore latente per mantenere il sist. a temperatura costante.

Possiamo operare togliendo il solvente a T cost, oppure raffreddare o entrambi per favorire la formazione di solido. Si possono seguire entrambi i percorsi.

MASTER COPY

Tel. 050 8312126

Cell. 388 9837745