

V.2. Distilarea simplă

Distilarea urmărește *separarea în componente* a unui amestec format din două sau mai multe substanțe care au presiuni de vapori diferite și constă în aducerea unui lichid la fierbere, condensarea vaporilor, distilatul fiind colectat într-un recipient diferit de cel în care are loc fierberea.

Într-un lichid moleculele se află în continuă mișcare și tind să părăsească suprafața de separație, trecând în faza gazoasă, chiar la temperaturi mult mai scăzute decât punctul de fierbere. Când un lichid se află într-un vas închis, presiunea exercitată de moleculele gazoase crește până când atinge valoarea de echilibru pentru temperatura respectivă; aceasta se mai numește **presiune de vapori**, fiind o constantă pentru lichidul respectiv la o temperatură dată. Presiunea de vapori variază pe un domeniu larg pentru produși diferiți și crește întotdeauna cu creșterea temperaturii.

V.2.a. Dependența temperaturii de fierbere de presiune

Relația dintre presiunea de vapori și temperatură este dată de ecuația Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (1), \text{ unde: } p - \text{presiunea de vapori;}$$

$\Delta_v H$ - entalpia molară de vaporizare;

T - temperatura absolută,

R - constanta generală a gazelor.

Integrând relația (1) se obține:

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \quad (2), \quad (\Delta_v H \text{ se consideră independentă de temperatură}).$$

Reprezentând grafic $\ln p$ funcție de inversa temperaturii absolute, se obține, aproximativ o dreaptă (aproximativ deoarece $\Delta_v H$ variază puțin cu temperatura). Asemenea reprezentări sunt redată în diagrama din **Figura 1**. Cunoscând presiunea de vapori a unei substanțe la două temperaturi diferite, respectiv temperatura de fierbere la două presiuni diferite, se poate găsi un al treilea punct situat pe dreapta ce trece prin cele două puncte în reprezentarea $\ln p=f(1/T)$. Panta dreptelor este determinată de entalpia molară de vaporizare, valoare care nu diferă foarte mult în cazul substanțelor asemănătoare din punct de vedere chimic, și care au temperatura de fierbere apropiată.

Un alt mod de reprezentare a variației presiunii de vapori cu temperatura este relația directă $p=f(T)$. Această relație se obține pornind de la relația (2):

$$e^{\ln p} = e^{\left(-\frac{\Delta_v H}{RT} + C\right)} \Rightarrow p = e^{\left(-\frac{\Delta_v H}{RT} + C\right)} \quad (3)$$

Din ecuația (3) se observă o dependență exponențială a presiunii de vapori odată cu temperatura. Astfel de reprezentări sunt redată în diagrama din **Figura 2**.

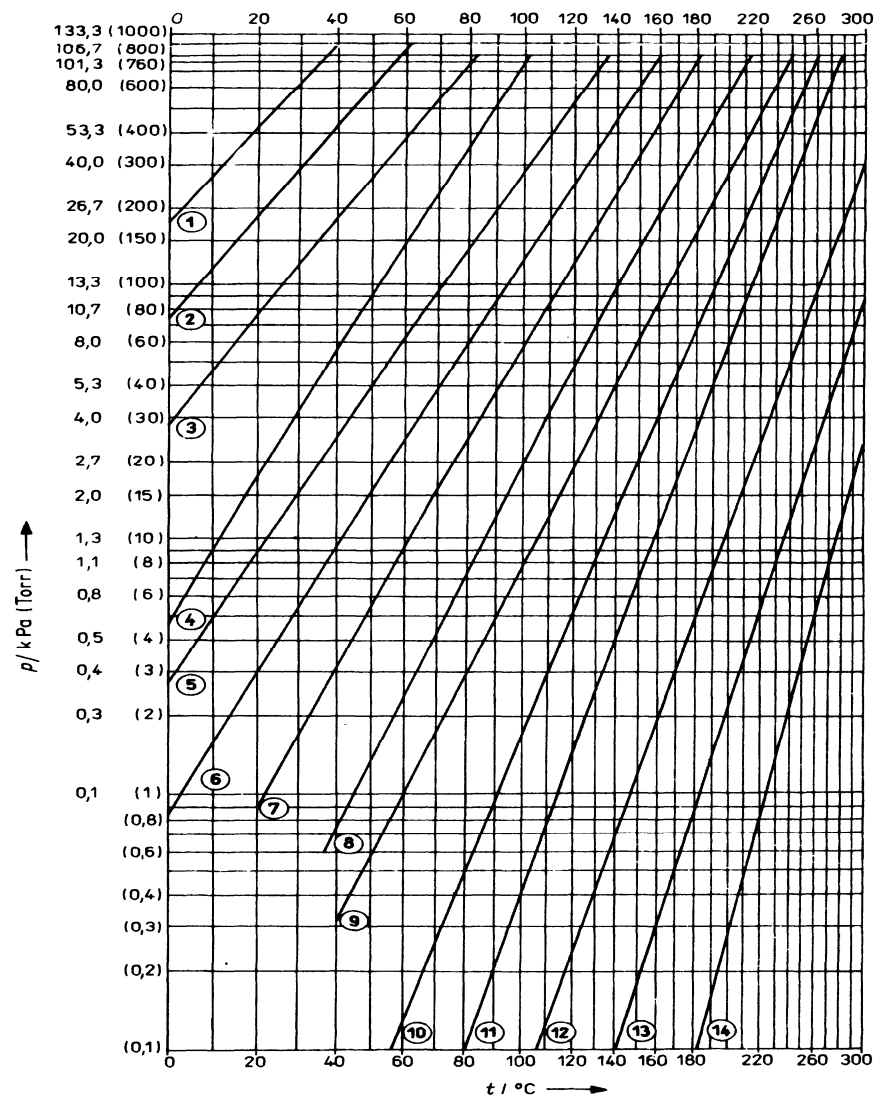


Figura 1. Dependența temperaturii de fierbere de presiune

- | | | |
|----------------|---------------------|--|
| 1. dietil eter | 6. bromobenzen | 11. trietilen glicol |
| 2. acetonă | 7. anilină | 12. esterul butilic al acidului ftalic |
| 3. benzen | 8. nitrobenzen | 13. tetracosan |
| 4. apă | 9. chinolină | 14. octacosan |
| 5. clorobenzen | 10. alcool dodeclic | |

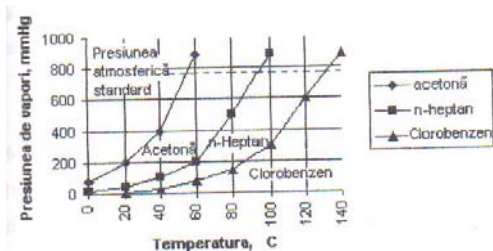


Figura 2. Variația presiunii de vapori cu temperatura

V.2.b. Punct de fierbere. Temperatură de fierbere.

Punctul de fierbere (p.f.) al unui lichid reprezintă temperatura la care presiunea vaporilor săi egalează presiunea atmosferică.

În literatura de specialitate punctele de fierbere sunt raportate la presiunea atmosferică, cu excepția cazurilor în care se specifică presiunea la care au fost înregistrate.

Temperatura de fierbere este temperatura măsurată pe parcursul unei distilări și poate să difere de punctul de fierbere raportat.

V.2.c. Distilarea unei substanțe pure

Atunci când se distilă, la presiune constantă, o substanță pură, temperatura de fierbere ar trebui să rămână constantă pe toată durata procesului.

Dacă se încălzește constant în timp un lichid pur și se înregistrează graficul variației temperaturii în timp se observă o diagramă de tipul celei reprezentate în **Figura 3**.

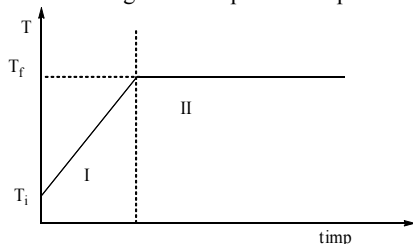


Figura 3. Graficul variației temperaturii în timp pentru un lichid pur încălzit constant în timp

În regiunea I se observă o creștere liniară a temperaturii de la temperatura camerei T_1 la temperatura de fierbere a lichidului T_f . Acest lucru se explică prin faptul că energia cedată lichidului duce la creșterea temperaturii acestuia până la valoarea temperaturii de fierbere.

În regiunea II a diagramei, se observă că, deși sistemul primește constant căldură, temperatura rămâne constantă la valoarea T_f . Acest lucru se explică prin faptul că, pe acest interval, întreaga căldură cedată sistemului este preluată de moleculele de lichid pentru a rupe interacțiunile de nelegătură intermoleculare (interacțiuni care ordonează moleculele în fază lichidă) și a trece în fază gazoasă. Această căldură este tocmai căldura latentă de

vaporizare adică energia moleculelor ajunse la temperatura de fierbere pentru a trece din fază lichidă în fază de vapori. În intervalul II are loc fierberea lichidului.

Faptul că pe parcursul fierberii temperatura unei substanțe pure rămâne constantă este utilizat în practica distilării și anume fracția colectată pe intervalul în care temperatura rămâne constantă este reprezentată de un compus pur. Deci distilarea este o metodă de purificare a substanțelor lichide.

În practica curentă aceste condiții ideale nu pot fi asigurate întotdeauna; astfel, curenții de aer din laborator pot provoca condensări de moment ale vaporilor înainte de a ajunge la termometru; în condiții normale, pot să apară supraîncălziri. Datorită acestor efecte variațiile de un grad ale punctului de fierbere nu sunt luate, practic, în considerație.

Deoarece un lichid pur îndeplinește această condiție, **punctul de fierbere** este folosit drept criteriu pentru aprecierea purității substanțelor.

V.2.d. Principiile fizice ale distilării

La distilarea unui amestec binar, presiunile parțiale ale componentilor, p_A și p_B , respectă legea lui Raoult:

$$p_A = p_A^0 x_A \text{ și } p_B = p_B^0 x_B \quad (4)$$

p_A^0 și p_B^0 - presiunea de vapori a componentelor pure A respectiv

B;

x_A și x_B - fracția molară a componentelor A respectiv B în lichid.

Dat fiind că în cazul unui amestec binar $x_B = 1 - x_A$, pentru raportul presiunilor parțiale se poate scrie:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (5)$$

Presiunile parțiale p_A și p_B sunt legate de presiunea totală prin intermediul fracțiilor molare ale celor doi componenți în faza de vapori y_A respectiv y_B :

$$p_A = p \cdot y_A; \quad p_B = p \cdot (1 - y_A) \quad (6)$$

Introducând relația (6) în relația (5), se obține:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (7)$$

Considerăm notațiile x și y fără indice a fi fracțiile molare ale componentului volatil și notând raportul presiunilor de vapori a componentelor prin α (presiunea de vapori relativă), ecuația (7) va deveni:

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \cdot \frac{x}{1 - x}; \quad \alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (8)$$

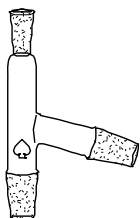
Ecuția arată relația dintre fracțiile molare ale componentului volatil în faza gazoasă, respectiv cea lichidă. Se observă că deosebiri între componența fazei gazoase și cea lichidă apar numai când $\alpha > 1$. numai în acest caz este posibilă separarea prin distilare simplă (avem mai mult component în faza gazoasă decât în faza lichidă). Conținutul în componență mai volatilă a fazei gazoase este cu atât mai mare cu cât α este mai mare, adică cu cât se deosebesc mai mult presiunile de vapori ale componentelor pure. Ecuția (8) redă îmbogățirea fazei gazoase în componență volatilă la o singură evaporare.

Dacă substanțele nu au volatilități suficient de diferențiate separarea lor nu se poate face printr-o singură evaporare și condensare.

Faptul dacă este suficientă sau nu o simplă distilare pentru separarea componentelor, este greu de apreciat de un începător, de cele mai multe ori supraapreciindu-se posibilitățile distilării simple. Ca o regulă generală (empirică) se poate spune că distilarea simplă nu este eficientă dacă temperaturile de fierbere ale componentelor nu diferă între ele cu cel puțin 80°C.

V.2.c. Aparatura pentru distilarea simplă

Instalația se compune dintr-un **balon Würtz**, sau un balon obișnuit cu fund rotund prevăzut cu o piesă Würtz; la tubulura laterală a Würtz-ului se conectează un *refrigerent descendent*, capătul inferior al refrigerentului putând fi prevăzut cu o *alonjă*.



piesa Würtz

Distilarea simplă se face în limita temperaturilor cuprinse în intervalul 40°C - 150°C. Substanțele cu puncte de fierbere mai mari de 150°C se pot descompune, iar cele cu puncte de fierbere mai mici de 40°C se distilă cu pierderi mari în instalații obișnuite.

Pentru lichidele cu punct de fierbere până la 120°C se folosește un refrigerent de apă (refrigerent *Liebig*), iar în cazul substanțelor cu punct de fierbere mai mare de 120°C, refrigerent de aer.

Temperatura de fierbere se citește cu ajutorul unui termometru plasat astfel încât partea superioară a bulbului să fie cu 5 mm mai jos decât tubul lateral al balonului Würtz. Distilatul se colectează într-un recipient, de obicei un balon sau un flacon Erlenmeyer. Pentru a reduce pierderile prin evaporare a distilatului și/sau pentru a evita riscul aprinderii vaporilor se recomandă ca partea inferioară a alonjei să pătrundă în vasul de colectare a distilatului.

Instalația de distilare trebuie să aibă o legătură cu atmosfera pentru a se evita creșterea presiunii.

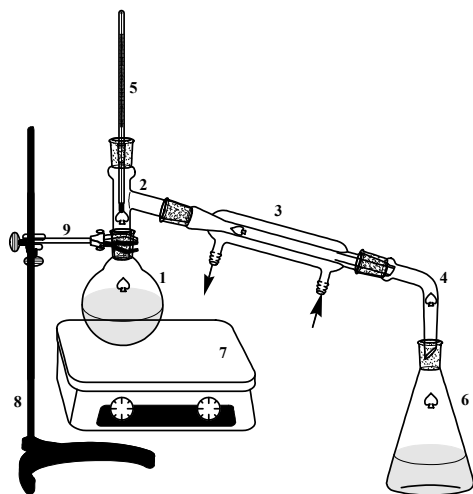


Figura 4. Instalație pentru distilarea simplă

Încălzirea balonului se poate face cu:

- baie (de apă, ulei, săruri anorganice topite, nisip);
- plită electrică.

Nu se va folosi drept sursă de încălzire becul de gaz, pe sită de azbest, din cauza inflamabilității mari a substanțelor organice și din cauză că încălzirea nu este uniformă.

Vasul de distilare se umple cu lichidul astfel încât acesta să ocupe între 1/2 și 2/3 din volumul său.

Dacă blazul este umplut mai mult de 2/3 există pericolul ca o parte din lichid să fie transportat mecanic, prin refrigerent, în vasul de colectare a distilatului.

Dacă blazul este umplut mai puțin de 1/2 va apare o pierdere nejustificată, rezultată din volumul mare de vapori necesar pentru umplerea vasului de distilare.

Chiar în cazul distilării unui lichid pur sau în amestec, o mică parte din lichid va rămâne în balon la sfârșitul operației de distilare, ca rezultat al condensării vaporilor în timpul răcirii. Balonul ce conține lichidul de distilat nu se va încălzi niciodată, la sec pe flacăra, deoarece există pericolul deteriorării acestuia.

V.2.d. Modul de lucru în distilarea simplă

O metodă optimă de conducere a distilării constă în a furniza o cantitate suficientă de căldură vasului de distilare, astfel ca lichidul să distile regulat, în ritm uniform.

Supraîncălzirile sau încălzirile neuniforme au ca rezultat o fierbere bruscă, neuniformă (cu bufnituri). Chiar în condiții optime de încălzire, se impune introducerea în *lichidul rece, înainte de încălzire*, a centrilor de fierbere (1-2 buc.).

Centrii de fierbere sunt alcătuiți dintr-un material poros conținând o cât mai mare cantitate de aer care se dilată la încălzire și furnizează bule ce inițiază evaporarea în lichid.

Centrii de fierbere își pierd eficacitatea după utilizare, ei trebuie înlăturați și la reluarea unei distilări întrerupte trebuie adăugați noi centri de fierbere.

Introducerea centrilor de fierbere într-un lichid care se află la, sau în apropierea punctului de fierbere, este periculoasă, inducându-se o fierbere violentă.

Lichidul ce urmează a fi supus distilării se introduce, prin gâtul balonului, cu ajutorul unei pâlnii simple, evitându-se umețirea șlifurilor. Când instalația de distilare a fost montată în întregime, se verifică stabilitatea ei și etanșeitarea îmbinărilor; se conectează refrigerentul la apă înainte de a se începe încălzirea; introducerea apei în refrigerent se face pe la partea inferioară, debitul apei trebuind să asigure o răcire adecvată a vaporilor.

Încălzirea se reglează astfel încât lichidul să fiarbă blând și să distile încet, cu o *viteză uniformă*, în general 30-60 picături (1 ml) pe minut. Pentru evitarea descompunerii lichidului, încălzirea va fi oprită când în balon au mai rămas câțiva mililitri de lichid.

Temperatura se citește în momentul când, la capătul tubului lateral al balonului Würtz sau pe pereții refrigerentului, apar primele picături de distilat; valoarea citită constituie „punctul de fierbere inițial”.

Temperatura și volumul distilatului se înregistrează cât mai des posibil. Dacă scopul distilării este acela de a determina compoziția lichidului, sunt necesare citiri multe și este convenabilă colectarea distilatului într-un cilindru gradat.

Când distilarea se face în scopul purificării unui lichid este preferabilă folosirea de vase, cântărite în prealabil, pentru colectarea diferitelor fracțiuni.

V.2.e. Corectarea punctelor de fierbere

Temperatura citită direct la un termometru obișnuit este supusă mai multor surse de erori. Principalele surse de erori sunt:

- etalonarea incorectă;
- expunerea coloanei de mercur la temperatura ambiantă.

Astfel, la folosirea unui termometru obișnuit, cu o tijă lungă (250-300 mm), temperatura citită este afectată de faptul că mercurul din coloană are o temperatură diferită de a celui din bulb. Porțiunea din coloana de mercur care depășește dopul balonului este răcită de mediul ambiant și temperatura citită este mai mică decât temperatura reală a vaporilor. Pentru temperaturi sub 100°C, acest efect este neglijabil, în schimb, în cazul temperaturilor ridicate, citirea efectuată poate fi mai mică cu câteva grade decât temperatura reală.

Această eroare poate fi înlăturată prin adăugarea unei corecții calculate cu formula:

corecția (grade) = $0,00154 (t - t_1) N$, unde:

0,00154 – coeficient de dilatare aparentă a mercurului în sticlă;

N – numărul de grade, de pe tija termometrului, aflate la temperatura ambiantă;

t – temperatura citită;

t_1 – temperatura aproximativă a coloanei de mercur.

În practică și această corecție este supusă erorilor întrucât t_1 nu este determinată cu precizie, valoarea ei fiind aproximată ca jumătate din diferența dintre temperatura citită și temperatura camerei (t_{cam}).

$$t_1 = 1/2(t - t_{cam})$$

Unele termometre includ, deja, pe scara gradată, corecția de temperatură pentru o imersie a termometrului de 76 mm, iar temperatura citită nu mai trebuie corectată. Asemenea termometre au marcată deasupra bulbului cifra 76.

Gradarea și calibrarea incorecte induc erori considerabile de citire a temperaturilor de fierbere. Pentru a stabili dacă un termometru este etalonat corect se face verificarea la mai multe temperaturi de fierbere, bine determinate, ale unor lichide pure sau temperaturi de topire ale unor substanțe solide pure sau prin comparație cu termometre standardizate.

V.2.f. Lucrarea de laborator

Scopul vizat de lucrare este acela de a deprinde tehnica purificării lichidelor prin distilare simplă.

A. Distilarea simplă a unui produs pur

Într-un balon Würtz uscat, de 50 ml capacitate, se introduc 25 ml CHCl_3 prin intermediul unei pâlnii simple; se adaugă 1-2 centri de fierbere, se asamblează instalația descrisă în Figura 4, prevăzută cu un cilindru gradat pentru colectarea distilatului. Se încălzește lent, pe baie de apă și se notează temperatura când primele picături ajung în refrigerent.

Când în balonul Würtz au mai rămas 2-3 ml lichid, distilarea se oprește.

B. Distilarea simplă a unui amestec

Utilizând o pâlnie simplă se introduc 25 ml amestec $\text{CHCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ într-un balon Würtz (50 ml), se adaugă 1-2 centri de fierbere și se distilă încet, respectându-se aceeași procedură ca în cazul precedent (A).

Se trasează graficul temperatură (°C) – volum de distilat (ml) și se estimează compoziția lichidului.

C. Purificarea prin distilare simplă a unui lichid

Se supune distilării o probă de 25 ml produs necunoscut.

Pentru a afla date referitoare la comportarea lichidului și compoziția sa aproximativă se face o distilare preliminară, apoi se redistilă și se colectează, într-un flacon cântărit, fracția care fierbe pe un interval de 4-5°C. Se înregistrează temperatura și se cântărește distilatul.