

V.4. Distilarea la presiune redusă

Pornind de la observația că fierberea unei substanțe are loc atunci când presiunea de vapori de deasupra lichidului o egalează pe cea de deasupra, putem concluziona că sunt două posibilități pentru a aduce un lichid la fierbere:

- Lichidul se află într-un vas deschis (presiunea de deasupra lichidului este presiunea atmosferică) și prin creșterea temperaturii crește și presiunea de vapori a lichidului până la valoarea presiunii atmosferice. Este cazul distilării la presiunea atmosferică;
- Lichidul se află într-un sistem închis racordat la o instalație de vid. În acest caz presiunea de deasupra lichidului este inferioară presiunii atmosferice și prin urmare lichidul trebuie încălzit la o temperatură mai mică decât în cazul în care fierberea ar avea loc la presiunea atmosferică. Pe aceste observații se bazează și distilarea la presiune redusă.

Distilarea la presiune redusă se aplică în special substanțelor al căror punct de fierbere depășește valoarea de 150°C, întrucât acestea riscă să se descompună termic.

La efectuarea distilării la presiune redusă trebuie avute în vedere următoarele:

- a. Estimarea punctului de fierbere;
- b. Producerea vidului;
- c. Aparatura folosită.

V.4.a. Estimarea punctului de fierbere

Pentru determinarea prin aproximație la o anumită presiune este suficient să se cunoască temperatura de fierbere la o presiune dată. Cu o aproximație destul de mare se poate considera valabilă următoarea regulă: reducerea presiunii exterioare la jumătate duce la scăderea temperaturii de fierbere cu 15°C. Acest aspect a fost discutat pe larg în capitolul WWW, Dependența temperaturii de fierbere de presiune. Astfel, dacă luăm cazul nitrobenzenului, care fierbe la 211°C, la presiune normală (760 mmHg), va fierbe la 196°C dacă presiunea scade la 380 mmHg și la 181°C, la presiunea de 190 mmHg.

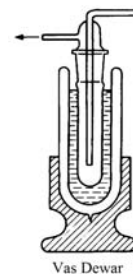
V.4.b. Producerea vidului

În majoritatea cazurilor pentru producerea vidului este suficientă o trompă de apă (8-15 mmHg). Însă, pot apărea și situații în care trompa de apă nu mai este eficientă, iar în astfel de cazuri se utilizează, după caz, ori pompa rotativă cu ulei pentru presiuni cuprinse între 0,01-1 mmHg ori pompele de difuzie pentru presiuni mai mici de 0,01 mmHg.

Presiunea minimă pe care o poate furniza o trompa de apă este strâns legată de temperatură și de presiunea de vapori a apei care circulă prin ea. Astfel, utilizând apă la temperatura camerei presiunea poate fi scăzută până la 25 mmHg, iar, în timpul iernii, când apa este mult mai rece presiunea în sistem poate ajunge până la 8 – 10 mmHg. La folosirea trompelor de apă, robinetul se deschide întotdeauna complet, iar reglarea presiunii nu se realizează prin micșorarea debitului de apă ci cu ajutorul unei cleme ce permite pătrunderea aerului în sistem.

Principalul dezavantaj al acestor trompe de apă constă în faptul că o dată cu scăderea presiunii apei de la robinet, există riscul pătrunderii apei în instalația de distilare. În acest scop, noile trompe de apă sunt prevăzute fie cu supape speciale ce nu permit pătrunderea

apei în sistem, fie se intercalează între trompa de apă și instalația de distilare un vas tampon (vas Woulf) ce permite realizarea legăturilor cu trompa de apă, ventilul de aerisire și manometru.



De cele mai multe ori, uleiul din pompele rotative are o presiune de vapori așa scăzută încât este aproape imposibilă impurificarea distilatului. Însă, de obicei între pompa de vid și instalația de distilare se intercalează o trapă de răcire în care vaporii condensabili sunt prinși prin înghețare. Răcirea unei astfel de trape de răcire se face de obicei într-un vas Dewar cu azot lichid sau alte amestecuri răcitoare (metanol-zăpadă carbonică). Aceste măsuri de siguranță împiedică pătrunderea gazelor și vaporilor agresivi în pompă și implicit fac posibilă mărirea duratei de viață și realizarea unui vid bun.

Pentru a realiza vid înaintat (0,1 – 0,01 mmHg) se utilizează pompele de difuziune. Acestea, ca și trompele de apă, funcționează pe baza principiului lui Bernoulli, cu mențiunea că în locul apei de această dată se folosește un curent de mercur.

V.4.c. Măsurarea presiunii

Pentru măsurarea presiunii din sistem se pot folosi diverse manometre. Dintre acestea cele mai des întâlnite sunt manometrele cu mercur ce permit măsurarea presiunii cu o precizie destul de bună de ordinul a câțiva mmHg.

Mai nou, există sisteme electronice moderne ce permit măsurarea și controlul presiunii. Acestea au avantajul că permit realizarea unei presiuni constante pe tot parcursul distilării și un control mai riguros al presiunii.

Manometru cu mercur sunt de fapt barometre de tip Toricelli. Forma constructivă a manometrelor cu mercur este prezentată în **Figura 1**. Robinetul permite punerea în contact cu instalația de vid, în momentul măsurării presiunii. În rest, robinetul se menține închis pentru a nu permite pătrunderea în manometru a apei sau altor lichide. Pentru citiri corecte, în capătul închis al coloanei de sticlă, nu trebuie să se găsească bule de aer sau vapori. Manometrele cu urme de aer în acea ramură indică o presiune mai mică decât în realitate.

Un alt manometru des utilizat în laborator este manometrul cu mercur în formă de U deschis la ambele capete care se caracterizează prin simplitate constructivă și fiabilitate în funcționare. Principalele dezavantaje ale acestor manometre îl constituie precizia sa scăzută, dependența citirilor de presiunea atmosferică și dimensiunile mari care implică utilizarea unor cantități considerabile de mercur.

Presiunea din instalație se calculează cu următoarea relație:

$$p_i = p_a - (h_s + h_i),$$

unde: p_i – presiunea din instalație (mmHg);

p_a – presiunea atmosferică, indicată de barometru (mmHg);

h_s și h_i – denivelările coloanei de mercur pe ramurile superioară, respectiv inferioară ale manometrului (mmHg).

V.4.d. Aparatura folosită

În **Figura 1** este reprezentată o instalație simplă de distilare în vid construită din elemente uzuale de laborator:

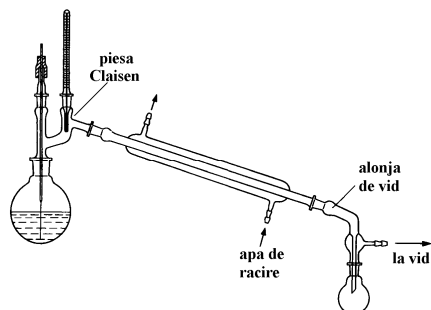


Figura 1. Instalația pentru distilare la vid

Mărimea balonului se alege în așa fel, încât lichidul să nu ocupe mai mult de jumătate din volumul total. În balonul prea mare rămâne prea mult reziduu. Încălzirea balonului se face cu ajutorul băilor. Nu se încălzește la flacără directă din cauza pericolului care-l reprezintă supraîncălzirile locale.

Refrigerentul se alege în funcție de temperatura de fierbere și de căldura de vaporizare a substanțelor. Spre deosebire de instalația de distilare simplă, unde se utilizează balonul Würtz, în cazul distilării la vid se utilizează un balon Claisen. Când se folosește sticlărie standardizată, balonul Claisen este înlocuit cu un balon obișnuit prevăzut cu o piesă Claisen.

Între refrigerent și balonul de colectare se inserează o alonjă prevăzută cu ștuț pentru record la vid. Alonja permite conectarea instalației cu sursa de vid.

Atât balonul în care are loc încălzirea cât și balonul în care se face colectarea distilatului trebuie să fie cu fund rotund, deoarece acestea au o rezistență mai mare în vid. În cazul utilizării baloanelor cu fund plat există pericolul supratensionării acestora și spargerii acestora.

În cazul distilării la vid nu se folosesc centri de fierbere, rolul acestora fiind preluat de bulele de gaz care intră în instalație prin capilara de vid. Capilara mai are rolul de a regla presiunea din instalație.

Pentru o etanșeizare mai bună, instalația pentru distilarea la vid folosește îmbinări cu rodaje (șlifuri) și nu dopuri de cauciuc. Pentru a preveni sudura pieselor între ele șlifurile vor fi unse cu o cantitate mică de vaselină. Vaselina asigură și o etanșeizare mai bună a instalației.

Înainte de a porni încălzirea se verifică etanșeizarea instalației. După terminarea distilării se deschide mai întâi capilara pentru a permite aerului să intre în instalație și abia apoi se oprește vidul.

O instalație care permite realizarea unei distilări la vid în mod automatizat este rotaevaporatorul (sau rotavaporul) prezentat în **Figura 2**. Cu ajutorul lui se realizează evaporarea solvenților din amestecuri de reacție. În acest caz nu se folosesc nici centri de fierbere (folosiți la distilarea simplă), nici capilara de vid, pentru agitarea soluției balonul în care are loc distilarea este rotit cu ajutorul unui motor. Sistemul de răcire se prezintă sub două forme constructive: pe verticală (cum este reprezentat în figură) sau pe diagonală.

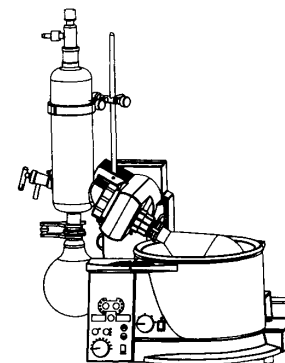


Figura 2. Rotaevaporator (rotavapor)

V.4.e. Lucrare de laborator. Distilarea la vid a toluenului

Într-un balon Claisen, se introduce o cantitate de toluen care să asigure umplerea pe jumătate a balonului, se montează instalația de distilare la vid, se verifică etanșeitatea instalației și se pornește distilarea.

Se reglează presiunea din instalație la o valoare constantă prin intermediul clemei Hofman a capilarei de vid. Se așteaptă până când are loc fierberea lichidului și temperatura indicată de termometru se stabilizează la o valoare constantă. Această temperatură este temperatura de fierbere a toluenului la presiunea indicată de manometru. Se compară această temperatură cu temperatura de fierbere a toluenului la presiune normală (110,6°C).

Se modifică apoi debitul de aer care intră în instalație din clema Hofman, se așteaptă iar stabilizarea presiunii din instalație și se determină din nou temperatura de fierbere corespunzătoare noii presiuni.

Se pot realiza mai multe determinări ale temperaturii de fierbere în funcție de presiune, iar rezultatele se pot reprezenta grafic ($p = f(T)$), iar prin extrapolare grafică se obține curba presiunii de vapori.