

Se il nostro grezzo di reazione è un liquido....

DISTILLAZIONE

E' la principale tecnica di purificazione per liquidi volatili

• CONSISTE NEL VAPORIZZARE UN LIQUIDO (SCALDANDOLO) PER POI FARLO CONDENSARE IN UN ALTRO RECIPIENTE OTTENENDO COSI' UN DISTILLATO

- distillazione semplice
- distillazione frazionata
- distillazione a pressione ridotta (es. rotavapor)
- distillazione "short path"
- distillazione in corrente di vapore
- sublimazione

Se abbiamo una miscela....

DISTILLAZIONE DI MISCELE DI LIQUIDI VOLATILI

Per due liquidi miscibili...

LEGGE DI DALTON

$$P_{TOT} = P_A + P_B$$

La tensione di vapore di un liquido è uguale alla somma delle tensioni di vapore parziali dei singoli componenti

LEGGE DI RAOULT

$$P_A = P_A^{\circ} \cdot X_A$$

X_A = frazione molare

(per soluzioni ideali)

La tensione di vapore parziale di un componente di una miscela (P_A) è uguale alla tensione di vapore del componente puro moltiplicato per la sua frazione molare nella miscela

Diagramma di fase per la distillazione di una miscela contenente **A** e **B** (mette in relazione la composizione dei vapori e del liquido con la temperatura)

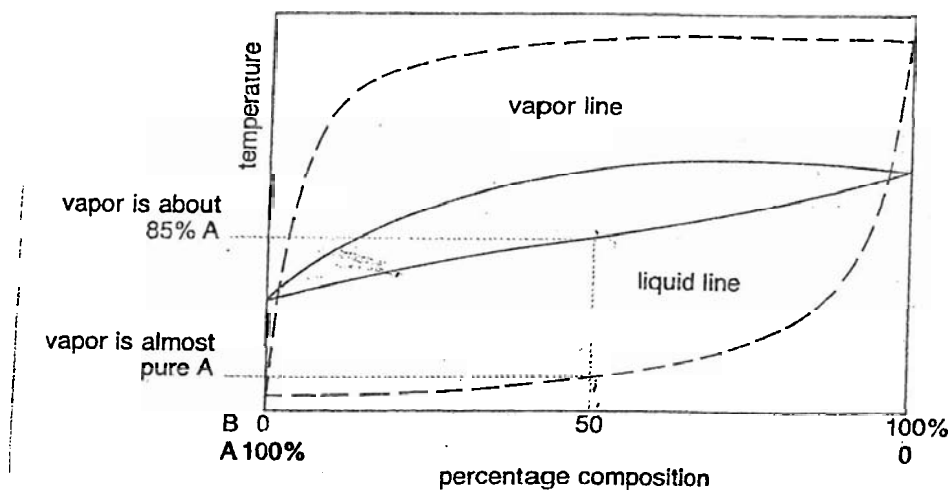


Figure 3.42. Simple phase diagram for distillation of a two-component mixture (—, components with similar bp; - - -, components with markedly different bp).

Curva inferiore:

curva dei liquidi - fornisce i punti di ebollizione della fase liquida, in tutti i rapporti dei due componenti

Curva superiore:

curva del vapore - si calcola dalla legge di Raoult e fornisce la composizione della fase vapore in equilibrio con la fase liquida che bolle a quella temperatura

MISCELE AZEOTROPICHE

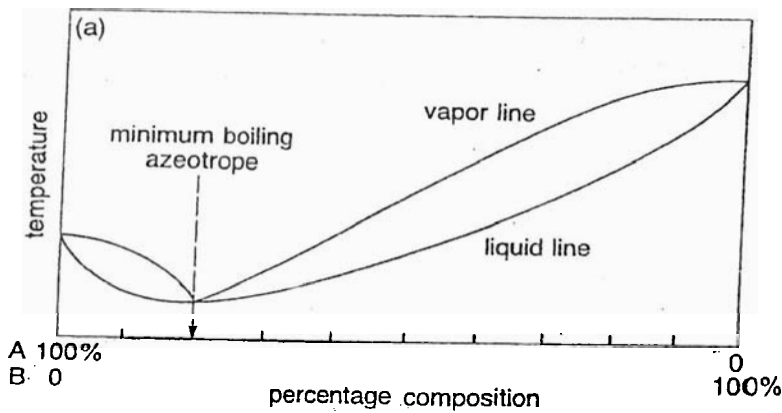
Discostamento dal comportamento ideale e dalla legge di Raoult

Alcune miscele (specialmente quando uno dei due componenti possiede gruppi OH), formano degli AZEOTROPI, cioè in un certo punto la composizione del liquido è uguale alla composizione dei vapori



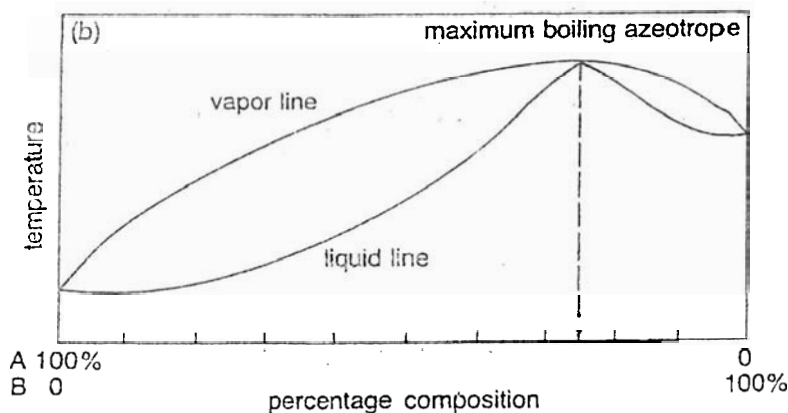
IMPOSSIBILE separare per distillazione, un azeotropo si comporta come una sostanza pura (attenzione a non confonderlo!)

AZEOTROPO A PUNTO DI EBOLLIZIONE MINIMO



95.6% EtOH 4.4% H ₂ O	} 78.2 °C
60.5% benzene 39.5% metanolo	} 58.3 °C
91.1% benzene 8.9% H ₂ O	} 69.4 °C
79.8% toluene 20.2% H ₂ O	} 85 °C

AZEOTROPO A PUNTO DI EBOLLIZIONE MASSIMO



77.5% HCOOH 22.5% H ₂ O	} 107.1 °C
---------------------------------------	------------

Figure 4.7. (a) Phase diagram for a binary mixture forming a minimum boiling point azeotrope; (b) phase diagram for a binary mixture forming a maximum boiling point azeotrope.

Miscela azeotropiche ternarie es. 7.4% H₂O, 18.5% EtOH, 74.1% benzene

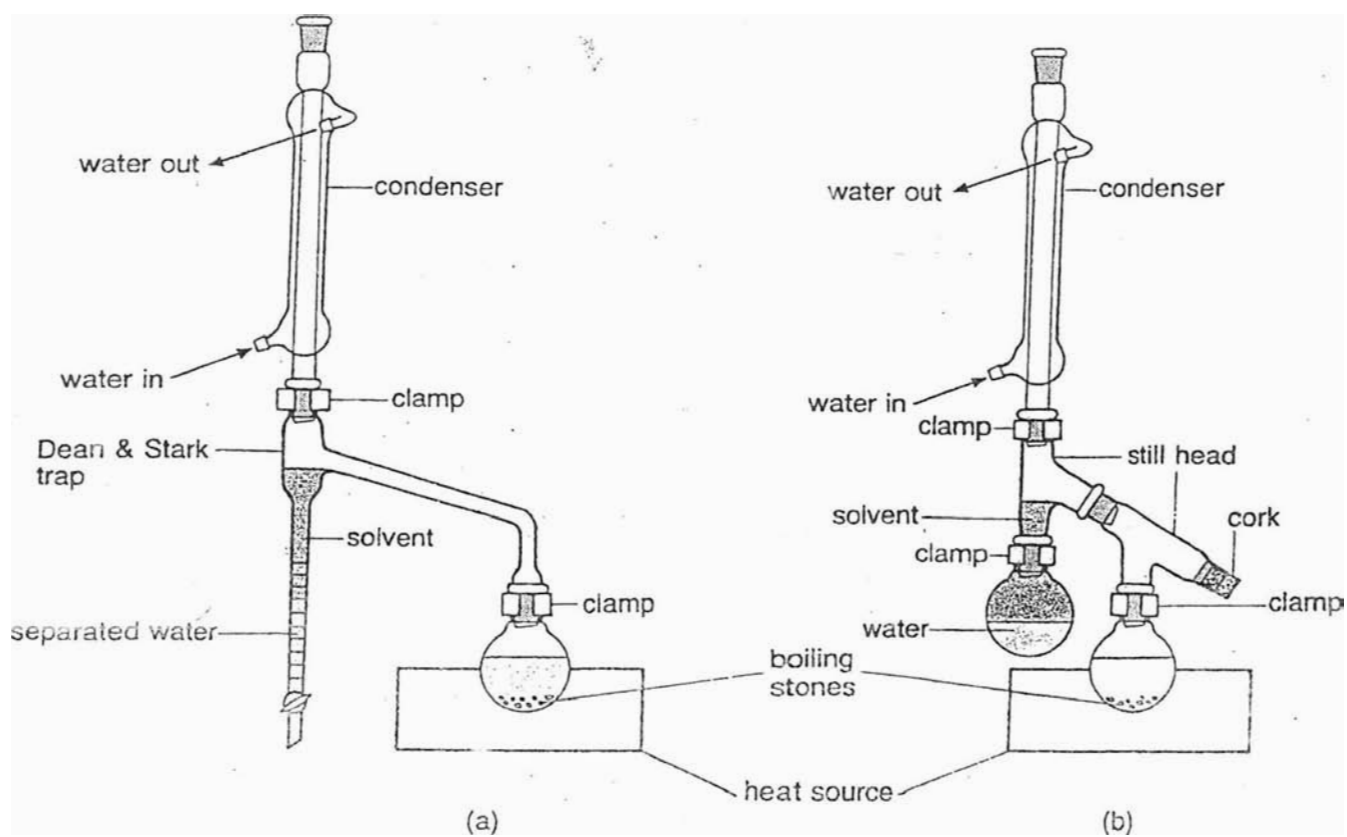


Figure 3.24. Apparatus for continuous removal of water from a reaction mixture using (a) a purpose made Dean and Stark water separator (trap) and (b) an improvised water separator made from standard glassware.

DISTILLAZIONE SEMPLICE

- **FONTE DI RISCALDAMENTO:** bagno ad acqua per liquidi volatili (p. eb. < 85°C) altrimenti bagno a olio
- Le dimensioni dell'apparecchiatura devono rispecchiare la quantità di sostanza da distillare
- In un pallone la sostanza (non riempire per più della metà) + **ancorina magnetica** o coccini di distillazione
- Testa di distillazione + **termometro** con cono (all'altezza giusta!, deve misurare la temperatura effettiva dei vapori)
- **REFRIGERANTE:** serve per condensare i vapori. L'acqua va fatta entrare dal basso per assicurare un buon raffreddamento
- **CODA DI DISTILLAZIONE:** deve avere uno sfiato!!! **RICORDA: MAI SCALDARE UN SISTEMA CHIUSO**
- **PALLONE DI RACCOLTA:** ricordatevi di pesarlo prima. Meglio un **RAGNO** con portagomma + 3 palloncini di raccolta pesati.

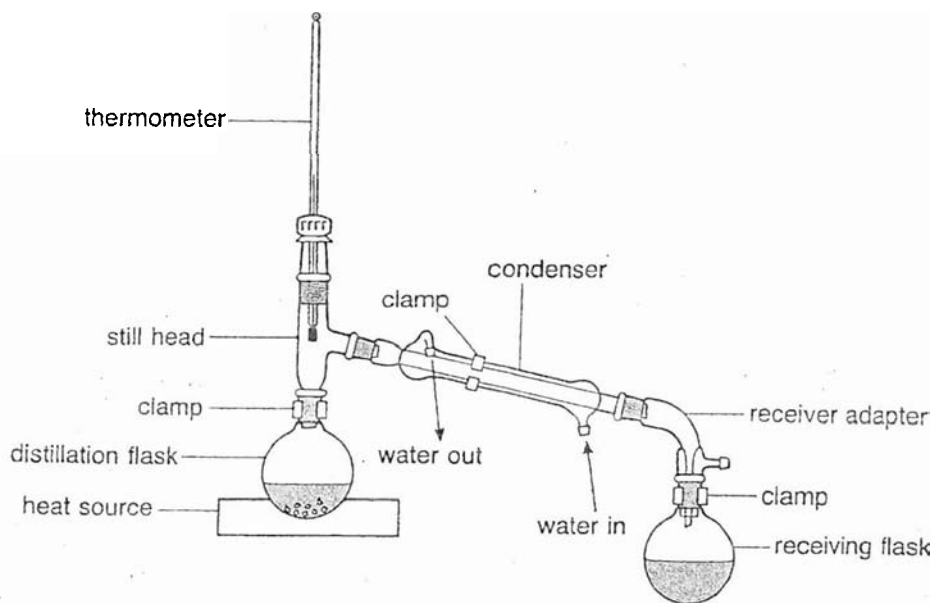


Figure 3.43. Apparatus for simple distillation.

DISTILLAZIONE DI SOLVENTI

La distillazione semplice viene usata comunemente per purificare i solventi organici

Per fare reazioni sensibili all'umidità si purifica il solvente prima dell'uso, per eliminare impurezze non volatili ma soprattutto l'acqua

Si usa un agente anidrificante

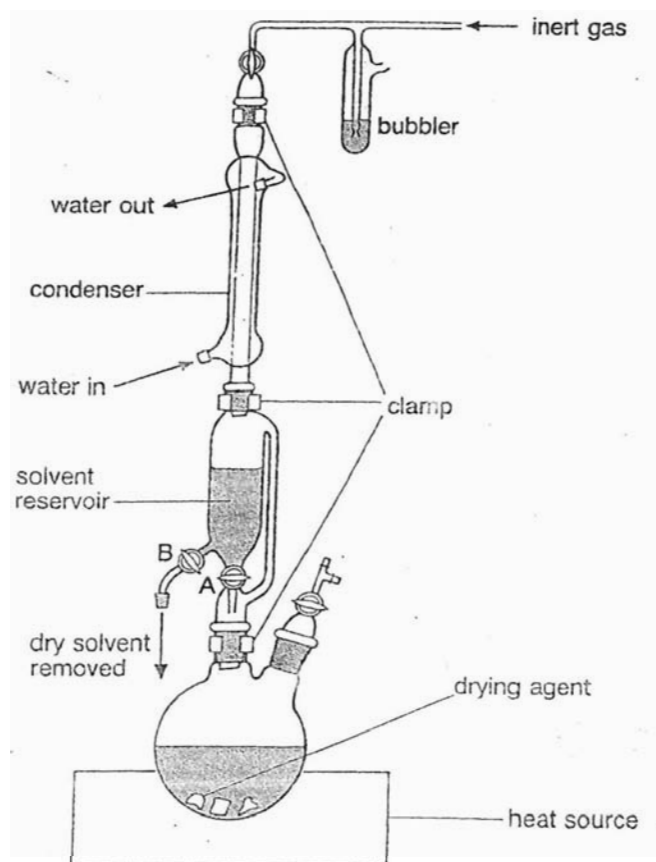


Figure 3.44. Solvent still.

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

Per miscele di composti con differenza dei p.eb. $< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$
Si inserisce una colonna di frazionamento fra il pallone di distillazione e la testa di distillazione

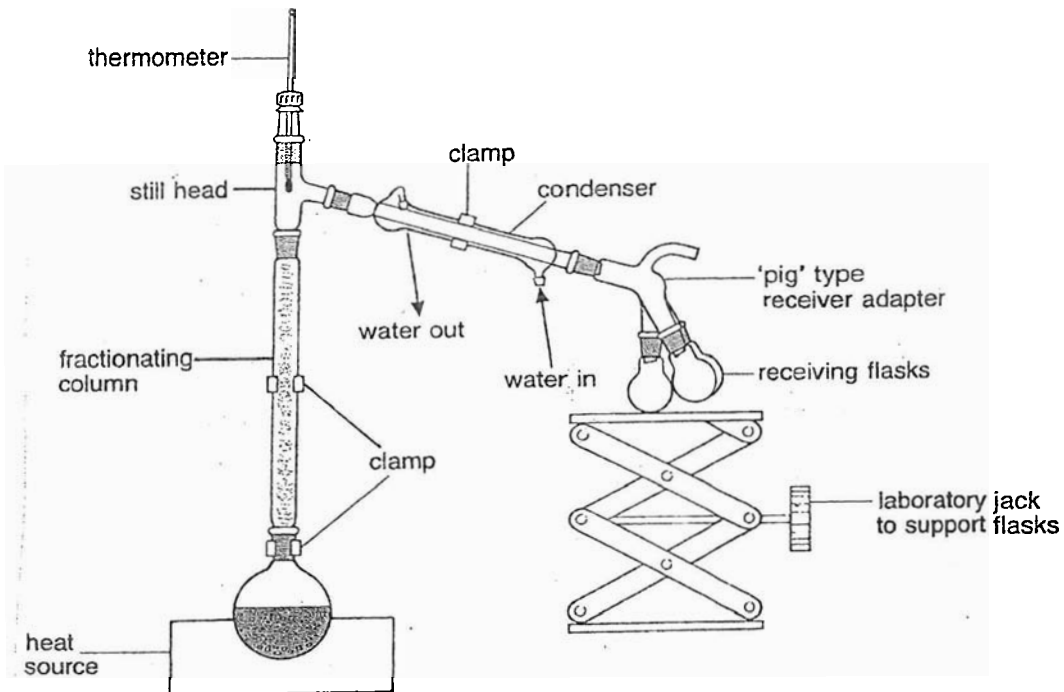


Figure 3.45. Apparatus for fractional distillation.

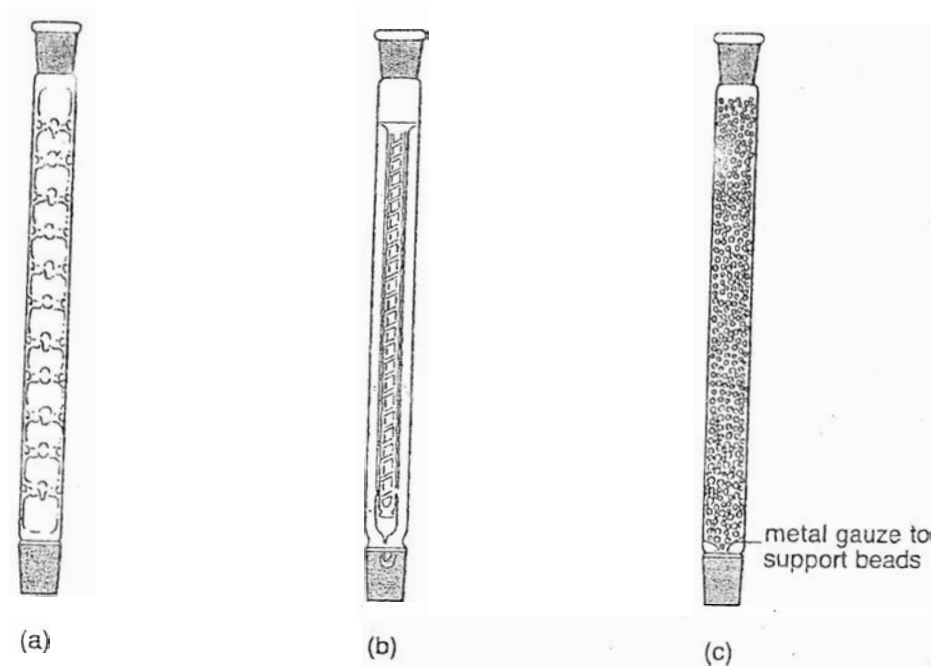


Figure 3.46. Some types of fractionating columns: (a) Vigreux; (b) Widmer; (c) column packed with glass beads.

DISTILLAZIONE A PRESSIONE RIDOTTA

Alcune sostanze si decompongono o subiscono riarrangiamenti molecolari a temperatura più bassa della loro temperatura di ebollizione

Un liquido bolle quando la sua tensione di vapore = pressione esterna. Quindi, se riduco la pressione del sistema (DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO) riesco ad abbassare il punto di ebollizione. In pratica questa tecnica viene usata quando $p.e.b. > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

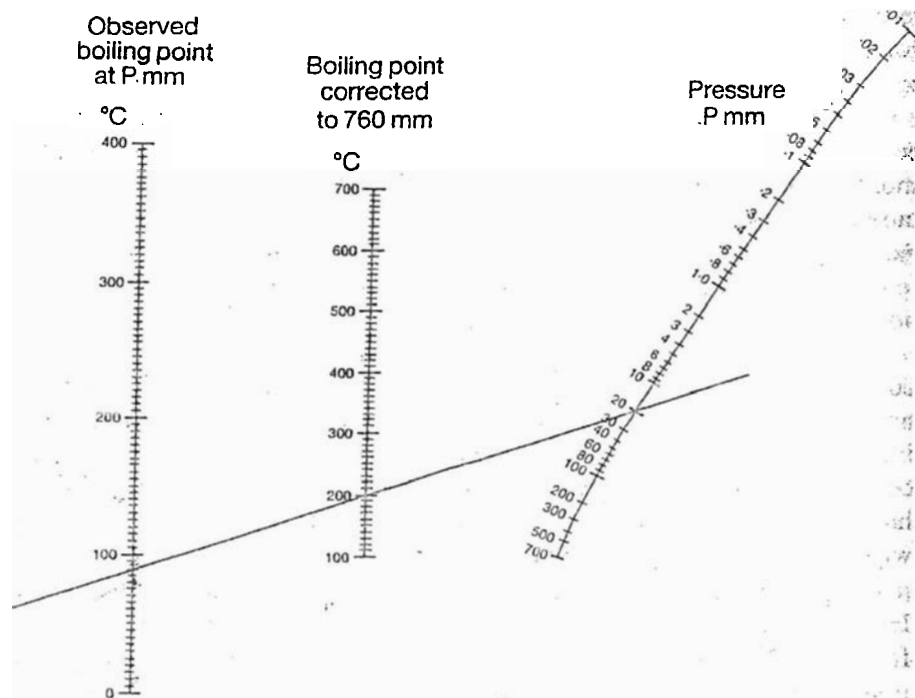


Figure 3.47. Nomograph for estimating the boiling point of a liquid at a particular pressure. The graph connects the boiling point at atmospheric pressure (760 mmHg) to that at reduced pressure, and a line connecting points on two of the scales intersects the third scale. For example, if the boiling point at 760 mmHg is 200 °C, the intercept shows that the boiling point at 20 mmHg pressure is about 90 °C.

Regole guida: con una pompa a membrana (10-20 mmHg) si riduce il punto di ebollizione di circa 100 °C, con una pompa ad alto vuoto (ca 0.1 mmHg) si riduce il punto di ebollizione di 150 °C

DISTILLAZIONE A PRESSIONE RIDOTTA

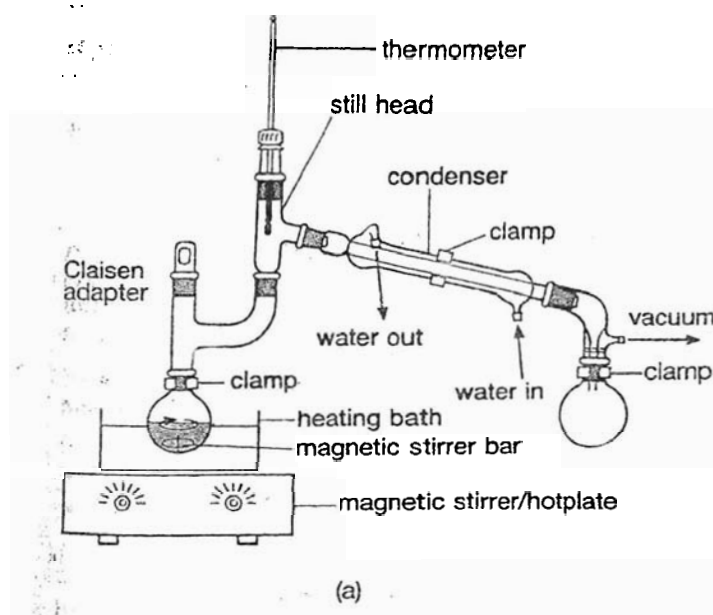


Figure 3.48. Apparatus for distillation under reduced pressure.

- No i coccini di distillazione
- Controllare che l'apparecchiatura non abbia incrinature nel vetro e lavorare sempre SOTTO CAPP
- MANOMETRO: per misurare la pressione a cui si conduce la distillazione (questo valore deve essere riportato insieme alla temperatura letta sul termometro)
- Utilizzare sempre una TRAPPOLA per salvaguardare la pompa
- Un RUBINETTO A TRE VIE PER CONNETTERE IL VUOTO LENTAMENTE (oppure tubo + pinza di Mohr)
- Mettere il GRASSO nei giunti a smeriglio perché la tenuta del vuoto sia maggiore
- PRIMA AGITARE BENE e poi FARE il vuoto piano piano

15/11/2019

DISTILLAZIONE "SHORT PATH"

Bulb to bulb distillation o Kugelrohr distillation (Kugel = bulb, Rohr = tube)

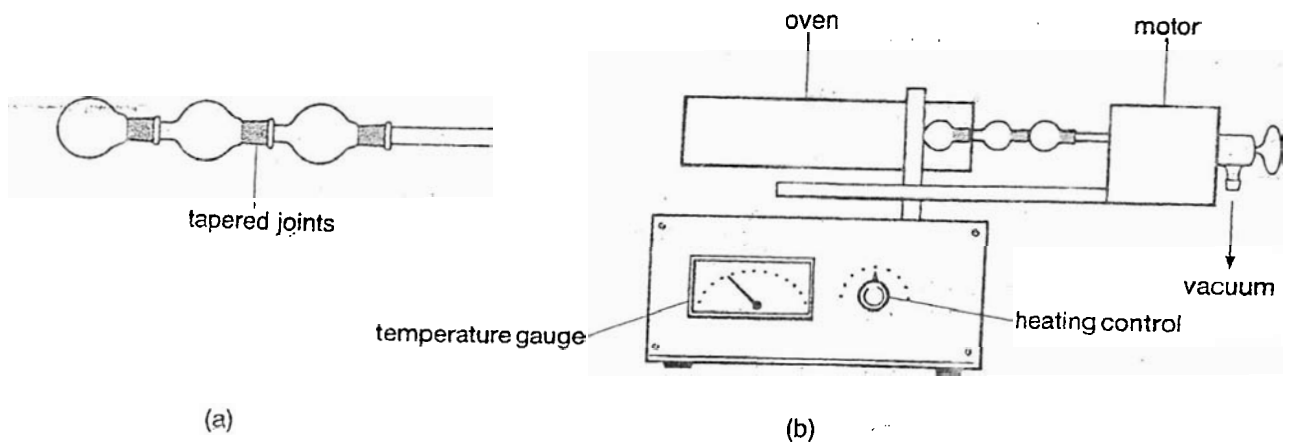


Figure 3.49. (a) Bulb to bulb assembly for short path distillation; (b) special oven for short path distillation.

DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE

Per due sostanze immiscibili fra di loro...non vale più la legge di Dalton
acqua e solvente organico

$$P_{TOT} = P^0_A + P^0_B$$

Ciascuno esercita la sua tensione di vapore indipendentemente dall'altro

all'inizio

La miscela bollirà ad una temperatura più bassa rispetto alla temperatura di ebollizione di ciascuno dei due liquidi

SUBLIMAZIONE

Analogie con la distillazione (anche se è un modo per purificare un solido)

Alcuni solidi passano allo stato di vapore senza passare attraverso la fase liquida (SUBLIMAZIONE o EVAPORAZIONE)

Ci sono dei solidi caratterizzati da forze intermolecolari deboli allo stato solido che hanno una tensione di vapore ALTA. In genere accade con molecole simmetriche a densità elettronica uniforme e basso momento dipolare

Alcuni composti sublimano a pressione atmosferica (CANFORA, NAFTALENE, IODIO, ACIDO BENZOICO etc.)

LA VELOCITA' DI SUBLIMAZIONE PUO' ESSERE INCREMENTATA AUMENTANDO LA TEMPERATURA E RIDUCENDO LA PRESSIONE

•SI SCALDA IL SOLIDO SOTTO VUOTO e si RICONDENSA il vapore ottenuto (AL DI SOTTO DEL PUNTO DI FUSIONE)

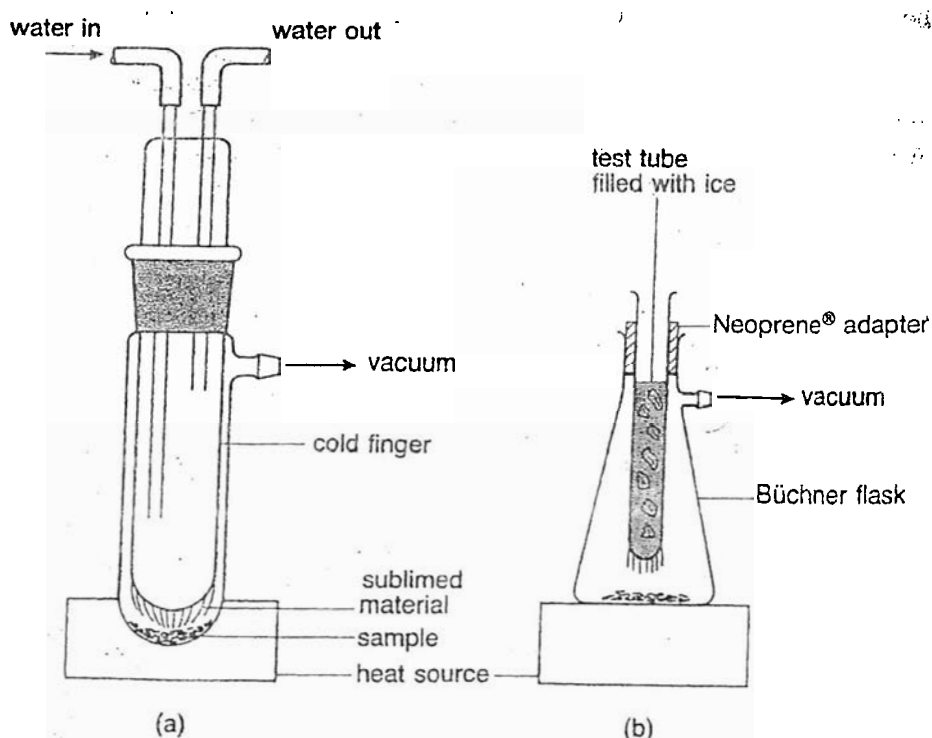


Figure 3.53. Apparatus for sublimation using (a) purpose built sublimator; (b) improvised sublimator.