

Tecnica 6

Punti di ebollizione, distillazione semplice e distillazione sotto vuoto

La distillazione consiste nel vaporizzare una sostanza, condensarne i vapori e raccogliere il condensato in un altro recipiente. Questa tecnica serve a **separare** una miscela i cui componenti abbiano un differente punto di ebollizione, e rappresenta il principale metodo per **purificare** un liquido. I chimici hanno a loro disposizione quattro metodi basilari per distillare: la distillazione semplice, la distillazione sotto vuoto (a pressione ridotta), la distillazione frazionata e la distillazione in corrente di vapore. Le prime due tecniche sono descritte nella Tecnica 6, la Tecnica 7 si occupa della distillazione frazionata e la Tecnica 8 di quella in corrente di vapore.

6.1 PUNTI DI EBOLLIZIONE

Quando si scalda un liquido, la sua tensione di vapore aumenta fino a eguagliare la pressione esterna (di solito la pressione atmosferica); a questo punto si osserva che il liquido comincia a bollire. Il punto di ebollizione viene normalmente misurato a 760 mmHg (1 atmosfera). Applicando una pressione più bassa, diminuisce anche la tensione di vapore necessaria per bollire e il liquido bolle a temperatura minore. Per un liquido il rapporto tra la pressione applicata e la temperatura di ebollizione dipende dall'andamento della tensione di vapore rispetto alla temperatura. La Figura 6-1 rappresenta un tipico andamento del rapporto tensione di vapore - temperatura.

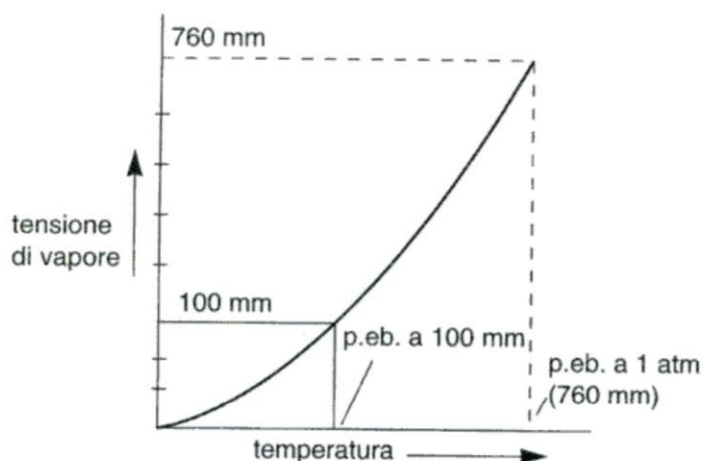


FIGURA 6-1. La curva tensione di vapore - temperatura per un liquido tipico

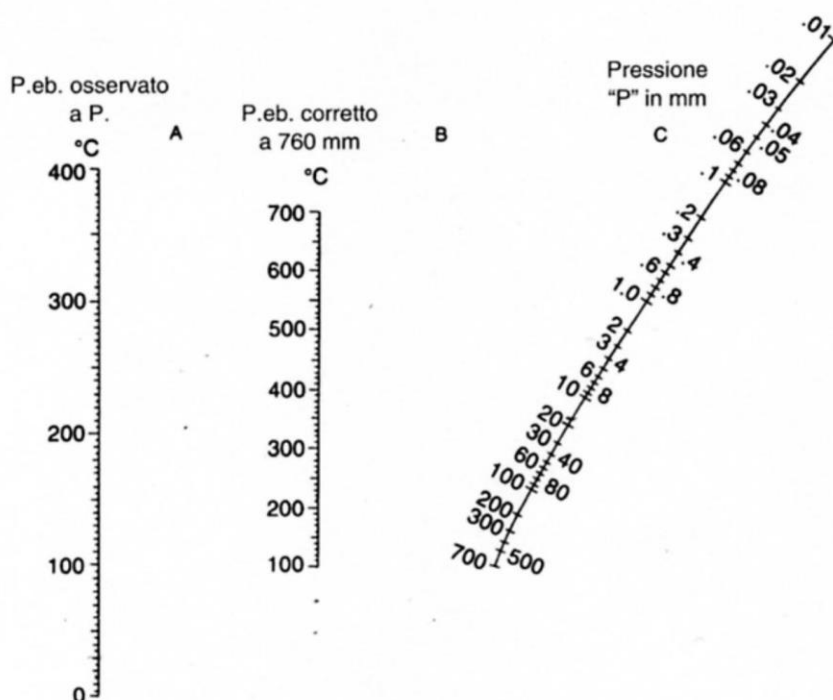


FIGURA 6-2. Nomografo di allineamento pressione-temperatura. **Uso del nomografo:** si abbia un punto di ebollizione (p.eb.) misurato di 100°C a 1 mm. Per ricavare il p.eb. a 18 mm, collegare 100°C (colonna A) a 1 mm (colonna C) con una riga di plastica trasparente e osservare il punto di intersezione sulla colonna B (circa 280°C): questo valore dovrebbe corrispondere al normale p.eb. Collegare poi 280°C (colonna B) con 18 mm (colonna C) e osservare l'intersezione con la colonna A (151°C): il p.eb. approssimato a 18 mm sarà 151°C. (Riprodotta per autorizzazione della MC/B Manufacturing Chemists, Inc.)

Dato che il punto di ebollizione dipende dalla pressione, è necessario indicare la pressione barometrica se la distillazione viene eseguita sensibilmente sopra o sotto il livello del mare, come è anche importante annotare la pressione quando la distillazione viene condotta a pressione ridotta, ottenuta con una pompa o un aspiratore da vuoto.

Una regola empirica stabilisce che il punto di ebollizione di molti liquidi diminuisce di 0,5° ogni diminuzione di 10 mm della pressione nei dintorni di 760 mmHg. A pressioni inferiori si osserva una diminuzione di 10° nel punto di ebollizione per ogni dimezzamento della pressione. Così per esempio un liquido che bolle a 150°C a 10 mm dovrebbe bollire a circa 140°C a 5 mmHg.

Una stima più precisa della variazione del punto di ebollizione con il variare della pressione può venir effettuata usando un **nomografo** come quello riportato (con le istruzioni) in Figura 6-2, che serve a ricavare il punto di ebollizione a una data pressione, da quello misurato a un'altra pressione.

6.3 DISTILLAZIONE SEMPLICE

Quando si distilla un liquido puro, il vapore sale nel pallone di distillazione e raggiunge il bulbo del termometro, passando poi in un condensatore, che condensa il vapore facendo cadere il liquido formatosi nel recipiente di raccolta. La temperatura osservata durante la distillazione di una **sostanza pura** rimane costante durante tutta la distillazione, finché liquido e vapore sono presenti contemporaneamente nel sistema (cfr. Figura 6-5, Parte A). Quando si distilla una **miscela di liquidi**, spesso la temperatura non rimane costante ma aumenta durante la distillazione, perché la composizione del vapore varia continuamente (cfr. Figura 6-5, Parte B).

In una miscela la composizione del vapore in equilibrio con la soluzione bollente è diversa dalla composizione della soluzione stessa: questo fatto è illustrato in Figura 6-4, che rappresenta un diagramma di fase liquido-vapore per un sistema a due componenti (A + B).

Su questo diagramma le linee orizzontali corrispondono a temperature costanti; la curva superiore rappresenta la composizione del vapore, la curva inferiore la composizione del liquido. Ad ogni linea orizzontale (temperatura costante), come quella contrassegnata con t , le intersezioni della retta con le curve danno le composizioni rispettivamente del vapore e del liquido in equilibrio tra di loro a quella determinata temperatura. Nel diagramma alla temperatura t l'intersezione con la curva in x sta a indicare che il liquido di composizione w è in equilibrio con il vapore di composizione z , che corrisponde all'intersezione y .

La composizione viene espressa in percentuale molare di A e B nella miscela. A puro, che bolle alla temperatura t_A , si trova all'estremità di sinistra, B puro, che bolle a t_B , alla estremità destra.

Per i prodotti puri le curve del liquido e del vapore si incontrano nel punto di ebollizione, cosicché A e B puri bollono a temperatura costante (t_A e t_B , rispettivamente). In ambedue i casi vapore e liquido devono avere la medesima composizione, ciò che non avviene nel caso delle miscele di A e B.

Una miscela di A e B di composizione w si comporterà al riscaldamento come segue. La temperatura della miscela aumenterà fino a raggiungere il punto di ebollizione: ciò corrisponde a seguire la retta wx da w fino a x , il punto di ebollizione della miscela (t). Alla temperatura t il liqui-

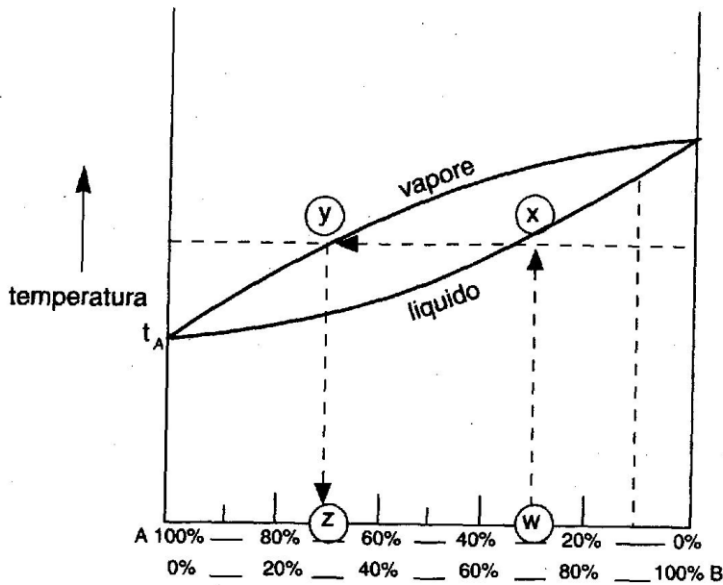


FIGURA 6-4. Diagramma di fase per una tipica miscela liquida a due componenti

do incomincia a vaporizzare, in corrispondenza alla retta xy , e il vapore avrà la composizione z . In altre parole, il primo vapore che si sviluppa distillando una miscela di A e B non consiste di A puro: è più ricco in A che non la miscela originale, ma contiene ancora una sensibile quantità del componente B più altobollente **anche all'inizio della distillazione**. Se ne deduce che non è possibile separare completamente una miscela mediante una distillazione semplice. Tuttavia in due casi si possono ottenere discrete separazioni nei composti relativamente puri: nel primo caso, quando i punti di ebollizione dei due componenti sono molto diversi ($> 100^\circ\text{C}$) e a patto di condurre la distillazione con molta cautela; nel secondo caso, quando A contiene una quantità relativamente modesta di B ($< 10\%$). Quando invece i punti di ebollizione non sono molto distanti e si devono ottenere composti molto puri, è necessario ricorrere alla **distillazione frazionata**, che verrà descritta nella Tecnica 7, dove verrà trattata in maggiore dettaglio anche la distillazione semplice. Si noti

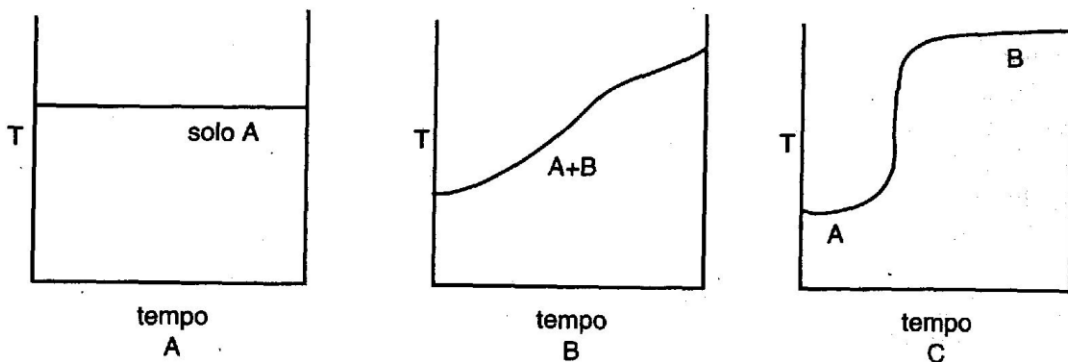


FIGURA 6-5. Tre tipi diversi di comportamento della temperatura in una distillazione semplice quando: A) si distilla un componente relativamente puro; B) si distilla una miscela di due componenti aventi punti di ebollizione simili; C) si distilla una miscela di due componenti che bollono a temperature molto diverse. Una buona separazione viene raggiunta solo nei casi A) e C)

qui soltanto che il vapore che distilla dalla miscela di composizione w (Figura 6-4) è più ricco in A, e di conseguenza il liquido che rimane sarà più ricco in B (cioè la sua composizione si sposterà da w verso B puro). Una miscela che abbia ad es. il 90% di B (retta tratteggiata sulla destra in Figura 6-4) bolle a temperatura più elevata di w ; in altre parole la temperatura del liquido nel pallone aumenterà durante la distillazione e la composizione del distillato varierà di conseguenza (come mostrato in Figura 6-5, parte B).

Quando si distillano due composti con punti di ebollizione assai diversi, la temperatura rimane costante finché distilla il primo componente, relativamente puro. Dopo che è stata distillata la prima sostanza, la temperatura dei vapori sale e distilla quindi il secondo componente, anch'esso a temperatura costante (cfr. Figura 6-5, parte C).

Un tipico esempio di questo tipo di distillazione potrebbe essere una miscela di reazione composta dal prodotto desiderato A (p.eb. 140°C) contaminato da piccole quantità di un prodotto indesiderato B (p.eb. 250°C), il tutto disciolto in un solvente come l'etere dietilico (p.eb. 36°C). L'etere viene allontanato facilmente a bassa temperatura, poi distilla il componente A puro, che viene raccolto in apposito recipiente. Si potrebbe a questo punto distillare anche il componente B, ma di solito questo non interessa e viene lasciato come residuo senza essere distillato. La suddetta separazione non è difficile e rappresenta un caso in cui la distillazione semplice può esser utilizzata con vantaggio.

6.4 DISTILLAZIONE SEMPLICE: METODI

Per la distillazione semplice si usa l'apparecchiatura illustrata in Figura 6-6. Si fissano con pinze di sostegno il pallone di distillazione, il condensatore e il raccordo da vuoto; è opportuno sostenere il pallone di raccolta con blocchi di legno o con una reticella posta su un anello fissato a un sostegno, in modo da poter facilmente rimuovere o cambiare il recipiente di raccolta durante la distillazione.

Se si usa un bagno a olio o un mantello riscaldante per riscaldare il pallone di distillazione, è bene tenerli sollevati analogamente con blocchi di legno, per poter togliere facilmente la fonte di calore quando si vuole interrompere la distillazione.

Ogni giunto smerigliato deve essere lievemente lubrificato per evitare che i giunti si "inchiodino".

Non è opportuno usare un eccesso di lubrificante. Se i due pezzi vengono lubrificati e uniti correttamente, il giunto deve apparire quasi trasparente, privo di visibili bolle d'aria. La perfetta tenuta dei giunti deve essere controllata di tanto in tanto; se i giunti non tengono perfettamente si avrà perdita di materiale.

Il termometro viene inserito attraverso un adattatore di gomma in modo tale che il suo bulbo venga a trovarsi appena **sotto** il braccio laterale della testa di distillazione (cfr. la zona ingrandita di Figura 6.6); per fornire un valore esatto, il bulbo del termometro deve essere immerso **nel flusso di vapore** e non al disopra.

L'acqua che raffredda il condensatore deve esser fatta entrare dalla parte bassa della camicia del condensatore e fatta uscire dall'alto; operando viceversa, la camicia non si riempirebbe.

Prima di iniziare il riscaldamento, occorre aggiungere al liquido uno o due ebollitori, che servono a prevenire il surriscaldamento del liquido stesso e la conseguente ebollizione violenta (cfr. Tecnica 1, Sezione 1.8, pag. 511).

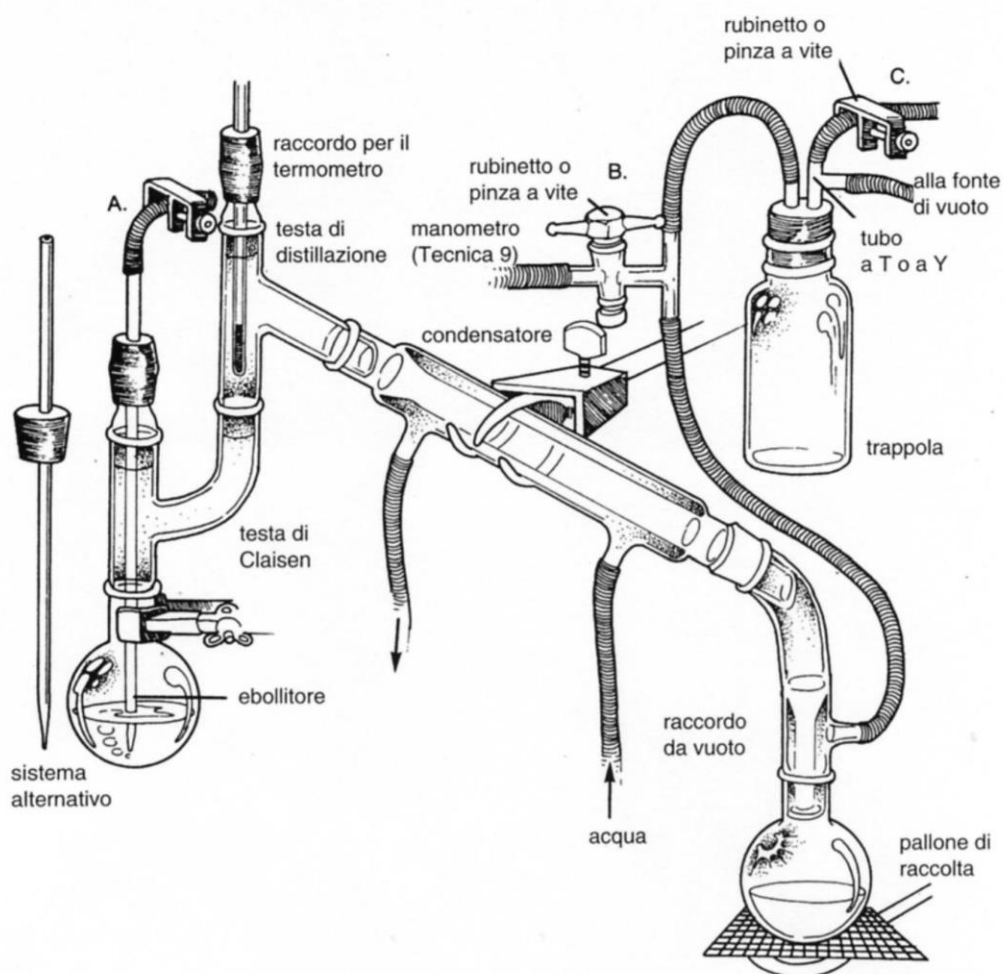


FIGURA 6-7. Apparecchiatura per distillazione sotto vuoto

Nella distillazione sotto vuoto si deve trovare un sistema per evitare il surriscaldamento del liquido con conseguente ebollizione improvvisa e violenta (il cosiddetto "bumping"); in questo caso gli ebollitori normali (pezzetti di materiale porosi) non funzionano. Per quanto talvolta siano anche state usate sottili bacchette di legno o cocci microporosi, il sistema più usato consiste in un capillare che produca le bollicine. La maggior parte delle apparecchiature commerciali contengono tali capillari, altrimenti è facile fabbricarli scaldando su fiamma una sezione di tubo di vetro e tirandolo a capillare per una lunghezza di ca. 3 cm; dopo aver fatto una tacca al centro, lo si rompe e si inserisce il tubo ebollitore così preparato in un raccordo o un tappo di gomma, in modo che l'estremità capillare arrivi quasi al fondo del pallone di distillazione (cfr. Figura 6-7). L'ebollitore va inserito nella **testa di Claisen**, un raccordo a due braccia che impedisce il travaso se l'ebollizione diventa violenta. All'estremità superiore A del tubo ebollitore si raccorda un breve tubo di gomma