

# Tecniche generali laboratorio

## 03 – La distillazione

### Principi teorici

Il processo della distillazione sfrutta due successivi e opposti passaggi di stato: evaporazione/ebollizione e condensazione.

Ogni sostanza solida o liquida ha una caratteristica tensione o pressione di vapore che aumenta all'aumentare della temperatura. La **pressione di vapore** è la pressione esercitata, in un recipiente chiuso, dal vapore sul suo liquido in condizioni di equilibrio liquido – vapore cioè quando il numero delle molecole che lasciano la superficie liquida è uguale al numero di quelle che vi rientrano (equilibrio dinamico).

Quando la tensione di vapore uguaglia la pressione atmosferica esterna il liquido inizia a bollire. **La temperatura a cui la tensione di vapore della sostanza è uguale alla pressione esterna di 101,325 Pa è detta temperatura (o punto) di ebollizione.**

Le sostanze pure sono caratterizzate da temperature di ebollizioni fisse e costanti che possono essere individuate grazie alla **sosta termica**. Infatti, in maniera del tutto analoga a quanto avviene per la determinazione della temperatura (punto) di fusione, durante l'ebollizione, la temperatura resta costante perché l'energia termica che si continua a fornire viene utilizzata per vincere le forze di coesione tra le particelle del liquido e trasformarlo in vapore.

In presenza di una **miscela di un solido** (soluti) e **un liquido** (solvente) non ci sono particolari problemi perché la tensione di vapore del solido è molto bassa e quindi l'ebollizione fa passare allo stato di vapore solo il solvente che condensa nel refrigerante e si raccoglie come distillato.

La situazione è più complessa in presenza di miscele di liquidi. Liquidi diversi hanno tendenza diversa ad evaporare e quindi diversa tensione di vapore. Nel caso di una **miscela tra due liquidi ideali, volatili e miscibili** per calcolare la pressione di vapore si utilizzano i seguenti principi teorici:

- a) **Legge delle pressioni parziali di Dalton:** la pressione di vapore totale della miscela è la somma delle pressioni parziali dei due liquidi componenti

$$\text{Pressione di vapore totale} = P_A + P_B$$

- b) **Legge di Raoult:** in una soluzione ideale, la pressione parziale ( $P_A$ ) del componente A, ad una determinata temperatura, è uguale alla pressione di vapore del liquido puro A ( $P_A^\circ$ ) a quella temperatura moltiplicata per la sua frazione molare ( $n_A$ ).

$$P_A = P_A^\circ \cdot n_A$$

La frazione molare  $n_A$  è il rapporto tra il numero di moli di A e il numero totale di moli dei due componenti:

$$n_A = \frac{\text{moli A}}{\text{moli A} + \text{moli B}}$$

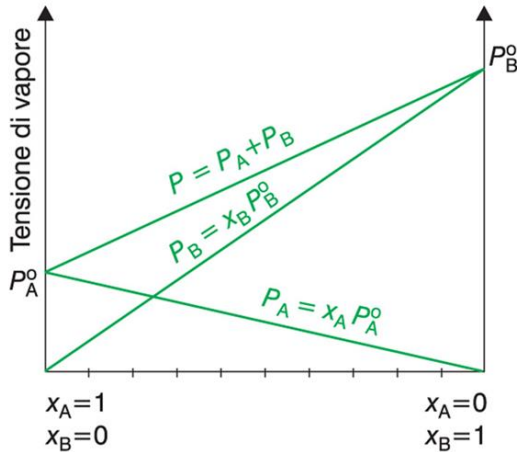
Combinando le due leggi e sapendo che  $n_A + n_B = 1$

$$\text{Pressione di vapore totale} = P_A^\circ \cdot n_A + P_B^\circ \cdot n_B$$

Nel caso di soluzioni ideali a due componenti vale quindi:

$$P = n_A \cdot P_A^{\circ} + n_B \cdot P_B^{\circ}$$

cioè la pressione di vapore totale al di sopra della soluzione è la somma delle tensioni di vapore parziali dei due liquidi, come si può vedere dal grafico:



Tra due liquidi A e B si forma una **soluzione ideale** quando le forze di attrazione che si instaurano tra le molecole A – B dopo il mescolamento sono simili alle forze di attrazione tra le molecole (A – A e B – B) dei due liquidi puri

Questa situazione si verifica per esempio nella miscela benzene – toluene: entrambe le sostanze sono non polari e quindi tra tutte le molecole si instaurano solo forze di Van der Waals)

### Caratteristiche generali

- ✚ La distillazione è un'operazione di laboratorio utilizzata per separare sostanze che hanno temperature di ebollizione diverse ed è, pertanto, una classica e privilegiata tecnica di separazione dei liquidi anche se può essere utilizzata per separare una soluzione tra un liquido e un solido
- ✚ Nel processo di distillazione i liquidi interessati sono riscaldati fino a diventare vapori e poi raffreddati per condensare a liquidi
- ✚ La separazione di una miscela per distillazione avviene perché il **vapore ha una composizione diversa da quella del liquido dal quale distilla ed è più ricco del componente più volatile** cioè quello che presenta la temperatura di ebollizione più bassa. Tale vapore può essere raffreddato e separato dalla miscela iniziale per condensazione
- ✚ Le principali metodiche sono distillazione semplice, distillazione sotto vuoto (a pressione ridotta), distillazione frazionata, distillazione in corrente di vapore

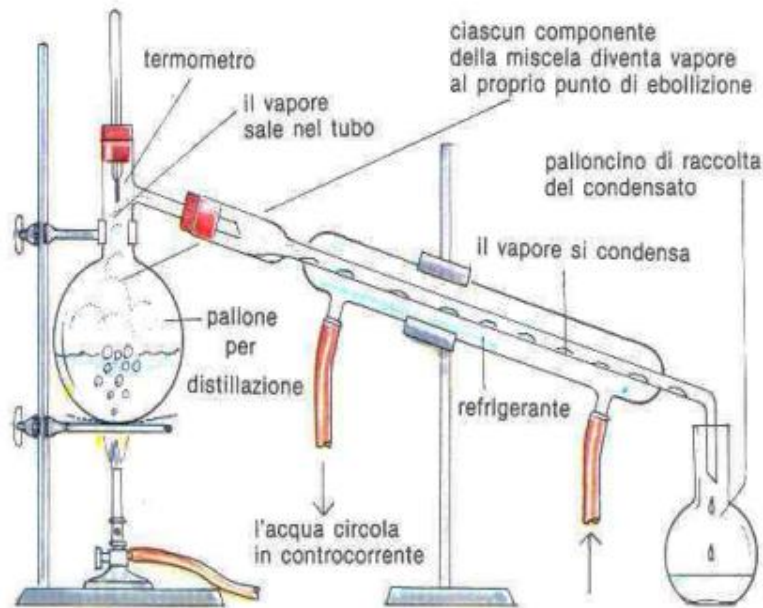
## Le metodiche

### + *Distillazione semplice*

La distillazione semplice può essere utilizzata per liquidi che:

- 1) sono termicamente stabili
- 2) hanno temperature di ebollizione comprese tra 35 – 150 °C
- 3) presentano una elevata differenza tra le temperature di ebollizione

L'attrezzatura e la metodica, che è molto antica e risale agli alchimisti arabi, sono semplici.



La soluzione posta nel pallone viene portata all'ebollizione; i vapori che si liberano condensano nel refrigerante e vengono quindi raccolti. Per primo distilla il componente più volatile (temperatura di ebollizione più bassa) e successivamente gli altri.

Per eseguire correttamente questa tecnica sono necessari alcuni accorgimenti:

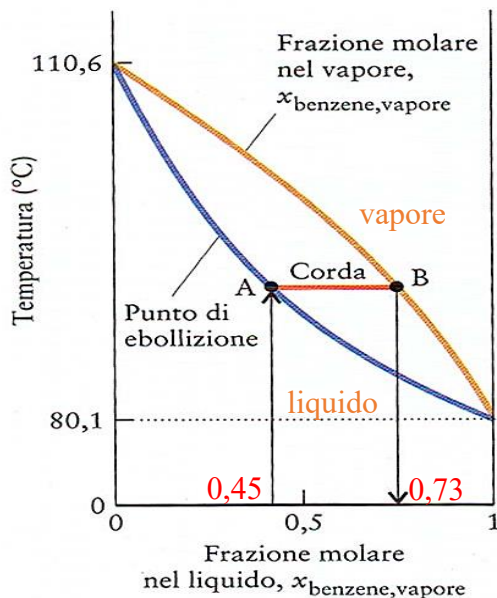
- la scelta pallone da distillazione è importante e deve tenere conto del volume del liquido da distillare. In particolare il volume del liquido **NON** dovrà mai superare la metà del volume del pallone
- per avere una ebollizione più regolare e senza schizzi, conviene aggiungere al pallone palline di vetro o qualche frammento di porcellana
- l'acqua nel refrigerante deve girare in controcorrente in modo che la temperatura diminuisca man mano che si scende nel refrigerante
- i liquidi infiammabili (quindi la maggior parte dei solventi organici) richiedono sistemi di riscaldamento elettrici (bagno a olio, mantello riscaldante, ecc.) e non il bunsen che potrebbe provocare un incendio.

Da una distillazione semplice tra due sostanze è possibile ottenere, nel pallone di raccolta del condensato, tre frazioni:

- **testa:** contiene il componente più basso bollente (il liquido con temperatura ebollizione minore) con composizione variabile e quindi a basso livello di purezza
- **cuore:** contiene il componente più basso bollente con elevato grado di purezza
- **coda:** contiene il componente più basso bollente con tracce del componente successivo

Il secondo componente, se non si prosegue il riscaldamento, resta nel pallone di distillazione.

La separazione nella distillazione è possibile perché il vapore ha una composizione diversa da quella del liquido dal quale distilla ed è più ricco del componente più volatile; ecco che cosa succede nella distillazione semplice:

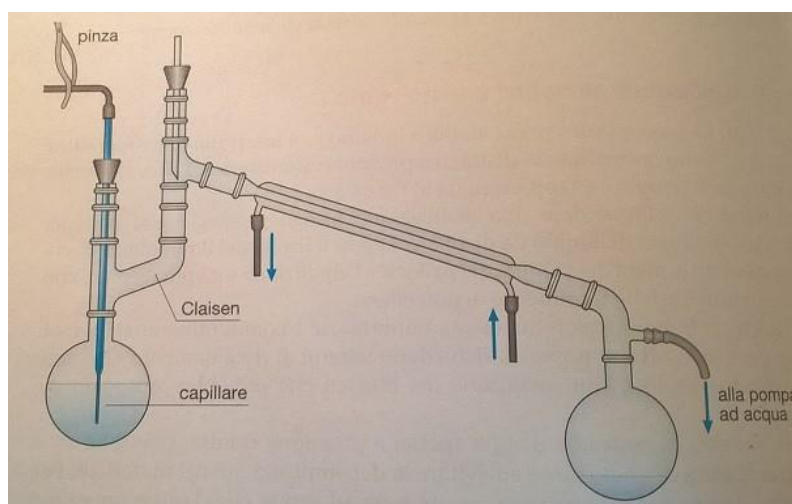


Nel diagramma temperatura – composizione di una miscela benzene (p.e. = 80,1 °C) e toluene (p.e. = 110,6 °C), la curva in blu è la temperatura di ebollizione della miscela in funzione della frazione molare del benzene mentre quella in arancio mostra la composizione del vapore in equilibrio a ciascuna temperatura di ebollizione.

Ad esempio, il punto A indica la temperatura a cui bolle una miscela con frazione molare 0,45 in benzene mentre il vapore corrispondente (punto B) ha frazione molare 0,73 in benzene e questa sarà la composizione del distillato che si ottiene da una distillazione semplice.

### ✚ **Distillazione sotto vuoto (a pressione ridotta)**

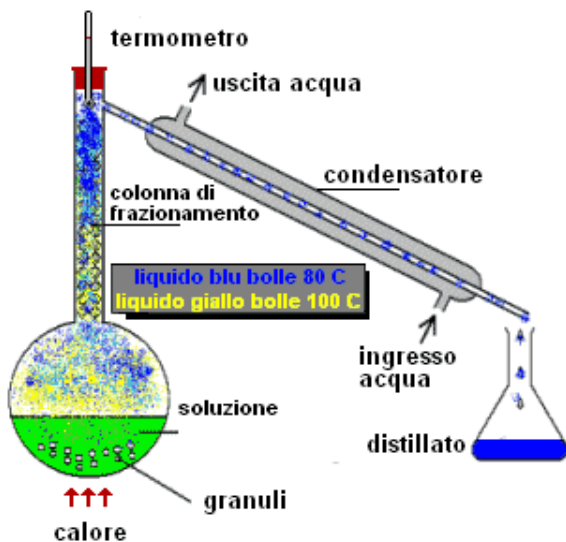
- La distillazione sottovuoto si utilizza nel caso di sostanze termolabili per evitare la decomposizione dei materiali o in presenza di temperature di distillazioni alte
- Per il vuoto si ricorre normalmente ad una pompa ad acqua che permette di ottenere una pressione di circa 15 – 20 mm di Hg che rappresenta la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura della pompa. Per questo motivo, il vuoto sarà leggermente più spinto in inverno che in estate
- L'apparecchiatura non differisce molto da quella per distillazione semplice. La variazione più significativa riguarda il capillare inserito lungo il Claisen per stabilizzare l'ebollizione.



## ✚ Distillazione frazionata

Questa tecnica permette, partendo da una miscela di due liquidi miscibili, volatili e ideali, di ottenere successive frazioni di vapore sempre più ricche del componente più volatile. In particolare:

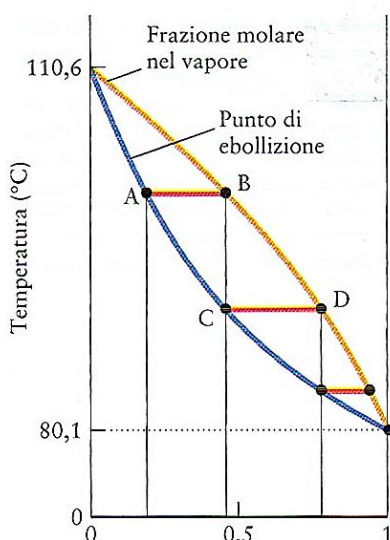
- si utilizza per miscele di liquidi volatili e miscibili caratterizzati da temperature di ebollizione relativamente vicine o per miscele complesse di liquidi
- si basa su una lunga serie continua di cicli vaporizzazione – condensazione che avvengono all'interno di una colonna di rettifica o di frazionamento che viene inserita tra il pallone che contiene la miscela e il refrigerante
- lungo la colonna si stabiliscono temperature sempre più basse man mano che ci si allontana dal recipiente dove bolle la miscela iniziale. Grazie a tali gradini di temperatura, chiamati piatti teorici, si può arrivare alla completa separazione dei componenti iniziali.
- il numero di piatti teorici necessari per una completa separazione dei liquidi dipende dalla differenza tra le temperature di ebollizione: maggiore è la differenza, minore è il numero di piatti e quindi più corta può essere la colonna di rettifica.



Il liquido verde è una combinazione di un liquido blu (p.e. = 80 °C) e un liquido giallo (p.e. = 100 °C). Appena il vapore proveniente dalla miscela in ebollizione entra nella colonna di frazionamento, esso inizia a raffreddarsi e a condensare.

Risalendo la colonna, il componente più altobollente (il liquido giallo) tende a condensare e a ricadere nel pallone mentre il liquido blu più bassobollente e quindi più volatile, sale lungo la colonna, distilla e viene raccolto.

Il primo liquido ad uscire, quello con p.e. più basso, è detto prima frazione. I successivi liquidi che distillano costituiscono la seconda, terza frazione, ecc.



Ecco che cosa si verifica, per esempio, durante una distillazione frazionata di una miscela di benzene (p.e. = 80,1 °C) e toluene (p.e. 110,6 °C).

La miscela originale (frazione molare benzene  $\approx 0,30$ ) bolle alla temperatura A e il suo vapore ha composizione B (in cui la frazione molare del benzene è maggiore, quasi 0,5).

Al contrario di quanto accade nella distillazione semplice, il vapore con questa composizione non entra nel refrigerante ma prosegue il processo evaporazione / condensazione nella colonna di frazionamento.

Il vapore risale lungo la colonna, in cui la temperatura man mano diminuisce, e, appena raggiunge la zona dove la temperatura si è ridotta al suo punto di condensazione, ridiventa liquido (con frazione molare quasi 0,5).

Questo liquido che gocciola, incontrando il vapore che risale lungo la colonna di frazionamento, si riscalda, bolle alla temperatura C dando un vapore di composizione D, e così via.

Alla fine si ottiene benzene quasi puro come distillato e toluene quasi puro nel pallone di riscaldamento

Per migliorare l'efficienza della separazione nella colonna di rettifica, il processo di evaporazione/condensazione/evaporazione deve ripetersi molte volte. Per ottenere ciò è necessario avere la maggior superficie di contatto tra il liquido che condensa gocciolando e il vapore che risale e quindi diventa fondamentale l'impacchettamento della colonna che può essere riempita con perline o anelli di vetro. Senza questo impaccamento il liquido condenserebbe solo sulla superficie laterale del condensatore gocciolandovi, mentre la maggior parte del vapore attraverserebbe il condensatore senza incontrare il liquido di ritorno. La presenza del materiale di impaccamento non aumenta l'energia necessaria alla distillazione.

Un altro aspetto importante della metodica è legato al controllo dell'ebollizione che deve avvenire in modo omogeneo e controllato. Un'ebollizione tumultuosa potrebbe, infatti, favorire la presenza nel "cuore" di componenti altobollenti trascinati dai vapori caldi. Per evitare questo inconveniente si devono depositare all'interno del pallone riscaldante palline di vetro e/o lavorare con un'attenta regolazione del flusso di calore riscaldante.

Nella tabella sono riassunte le principali differenze tra distillazione semplice e frazionata

	<b>Distillazione semplice</b>	<b>Distillazione frazionata</b>
<b>Vantaggi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• semplicità di installazione</li> <li>• rapidità di esecuzione</li> <li>• basso consumo di energia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• miglior separazione dei due liquidi rispetto alla distillazione semplice</li> <li>• può purificare miscele complesse</li> </ul>
<b>Svantaggi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• le temperature di ebollizione dei due liquidi devono differire di almeno 70 °C</li> <li>• resa inferiore a quella della distillazione frazionata</li> <li>• si può utilizzare solo per purificare liquidi già piuttosto puri</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• allestimento più complicato</li> <li>• richiede più tempo</li> <li>• consuma maggior energia</li> </ul>
<b>Impieghi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• per separare liquidi relativamente puri con elevata differenza di temperature</li> <li>• per liquidi contenenti impurezze solide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• per separare complesse miscele di liquidi con piccole differenze di temperatura fra i punti di ebollizione</li> </ul>

### ***Distillazione in corrente di vapore***

Questo tipo di distillazione permette la separazione tra due **liquidi non miscibili o insolubili** e si utilizza principalmente per estrarre composti organici da piante e tessuti organici cioè sostanze quasi sempre poco volatili che ad alta temperatura si decomporrebbero.

Con questa tecnica il procedimento di estrazione e separazione avviene a circa 100 °C e quindi le sostanze organiche non risentono effetti negativi. Infatti per un sistema costituito da acqua e un



liquido organico immiscibile, la temperatura di ebollizione è inferiore a 100 °C cioè più bassa di ciascun componente.

Alla vaporizzazione segue la condensazione del distillato dal quale è semplice allontanare la fase organica insolubile utilizzando un imbuto separatore o estraendola con un opportuno solvente. Alla base teorica del metodo c'è sempre la legge di Dalton sulle pressioni parziali:

$$\text{Pressione di vapore totale} = P_A + P_B$$

L'apparecchiatura prevede la presenza di un **imbuto gocciolatore** in cui è contenuta acqua che viene, lentamente ma in maniera continuativa, introdotta nel pallone riscaldante.



Modalità operative:

- in un pallone di dimensioni adeguate si pone il materiale da estrarre finemente sminuzzato e tanta acqua da riempirlo a metà
- si riscalda il sistema con un bunsen o un mantello riscaldante, ecc. e il distillato, costituito da acqua, viene raccolto in una beuta come nella distillazione semplice.
- quando il livello dell'acqua nel pallone si riduce troppo si immette altro liquido con l'imbuto da carico o, in alternativa, l'acqua viene fatta gocciolare lentamente ma in modo continuo
- è buona regola interrompere la distillazione quando nel refrigerante gocciola acqua perfettamente limpida e non lattiginosa, indice che l'estrazione delle sostanze organiche presenti nel pallone è completa.