

# Destilação simples vs fracionada

Comparar a eficiência da purificação por destilação simples vs fracionada de uma mistura cicloexano/tolueno na proporção 50:50 v/v

Constantes físicas

Tolueno: bp = 110,6°C     $n_D^{25} = 1,4961$  (25°C, 589nm)

Cicloexano: bp = 80,7°C     $n_D^{25} = 1,4266$

índice de refração = atraso relativo da velocidade de uma certa luz entre o meio e o vácuo => *polarizabilidade*

ponto de ebulição => Temperatura em que  $P_{\text{vapor}} = P_{\text{ambiente}}$   
*interações intermoleculares*

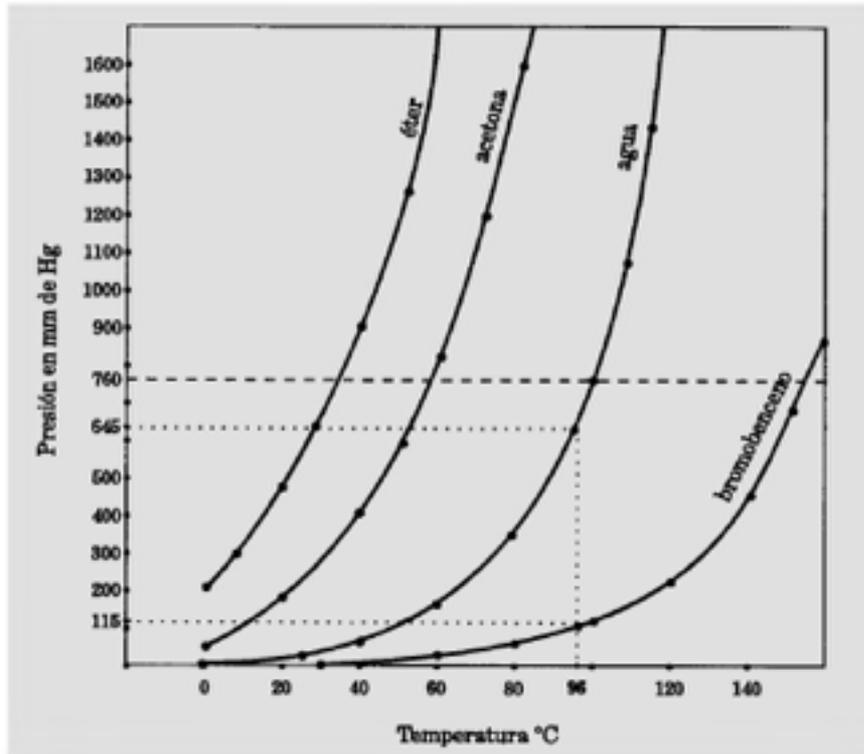
# Destilação

fase líquida  $\longrightarrow$  fase gasosa  $\longrightarrow$  fase líquida

como estas mudanças de fase purificam um composto?

um líquido (substância pura) num sistema fechado tem uma pressão de vapor ( $p$ ) dependente da temperatura; sob aquecimento  $p$  aumenta até igualar a  $P$  ambiente e...fervura! (temperatura =  $p_e$ )

como seria um gráfico entre  $p$  e  $T$  (lembra  $PV=nRT$  é para um gás!)?



Claussius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

imagine uma mistura de dois líquidos miscíveis (solução ideal); qual é a pressão no sistema?

$$P_t = x_1.p_1 + x_2.p_2 \quad \text{onde } x_i \text{ e } p_i \text{ são fração molar e pressão parcial do componente } i$$

(lei de Raoult)

a composição do vapor é diferente da do líquido já que  $p_1 \neq p_2$  !  
(volume constante e em equilíbrio)

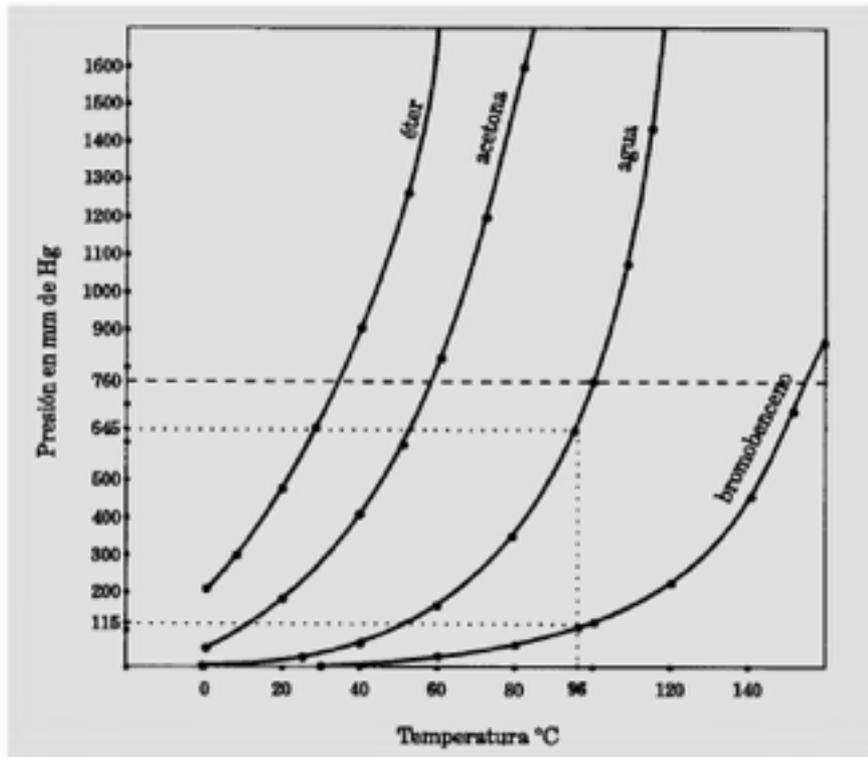
se voce condensar este vapor qual a composição do líquido obtido?

imagine então que condensemos a fase gasosa: um dos componentes estará mais concentrado que o outro em relação à solução! o equilíbrio é deslocado e o vapor é repostado para continuar em equilíbrio!

a composição do líquido muda (novos  $x_1$  e  $x_2$ ) e novo vapor pode ser condensado, formando novo líquido, mais concentrado num dos componentes...

a destilação fracionada é a repetição deste ciclo, com o novo condensado, por muitas vezes, levando à purificação de um dos componentes da solução original ...

# Destilação de um líquido puro



Claussius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

- O ponto de ebulição é uma característica física que depende da pressão em que é medido
- Não é utilizada como medida de pureza devido a incertezas em sua determinação
- Porém, tende a ser utilizado como suporte de identidade

tempo

*destilação = processo de vaporização e condensação de líquidos com o objetivo de "purifica-los".*

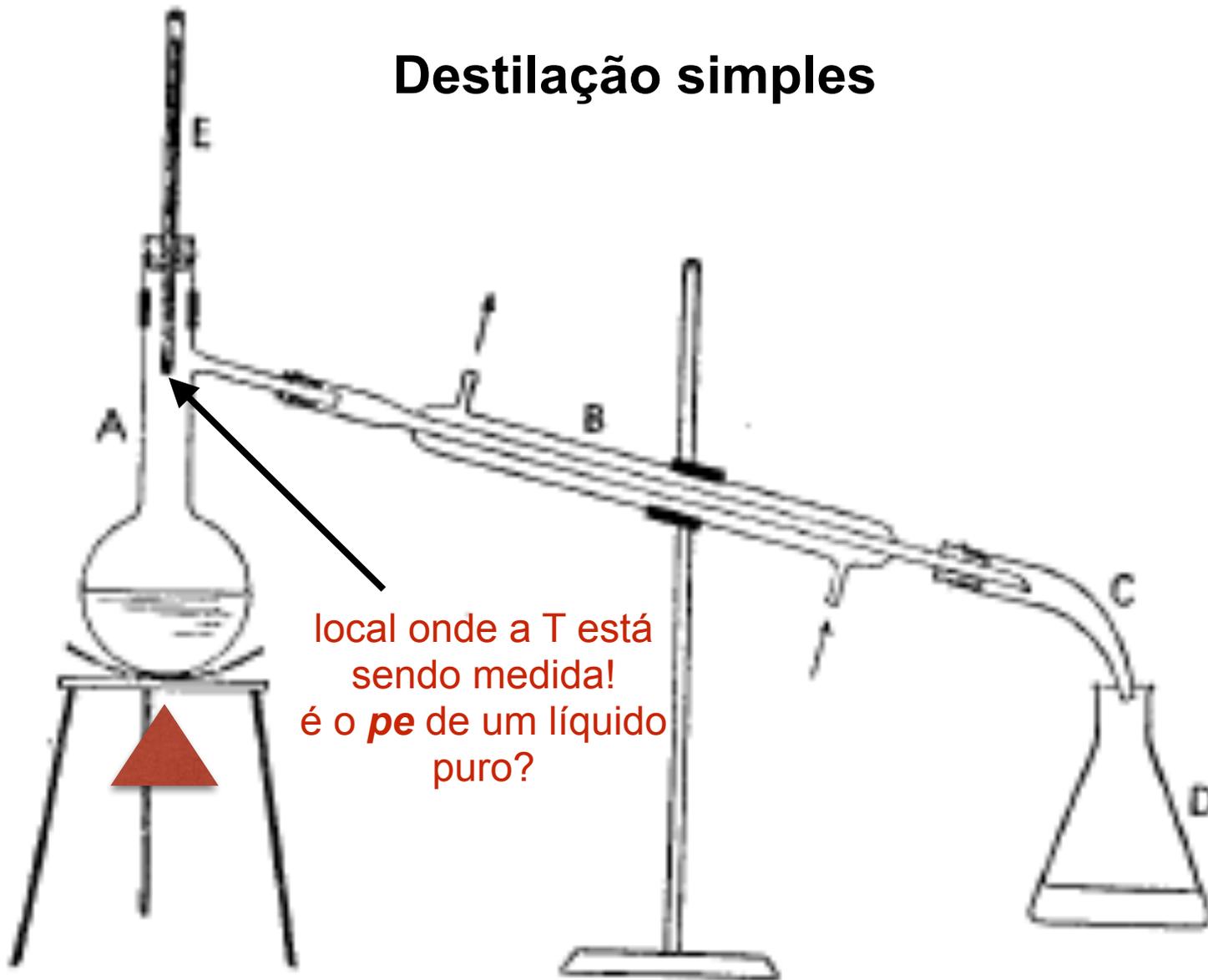


as temperaturas são diferentes e dependentes do tempo

▲ = aquecimento

a destilação simples concentra um dos componentes no líquido e outro no vapor condensado, com o novo condensado, levando à purificação parcial ...

# Destilação simples



local onde a T está  
sendo medida!  
é o **pe** de um líquido  
puro?

Fig. 11, 12, 1.

# Posicionamento do termômetro



mas é preciso que haja refluxo no bulbo do termômetro, indicando que as fases estão em equilíbrio....

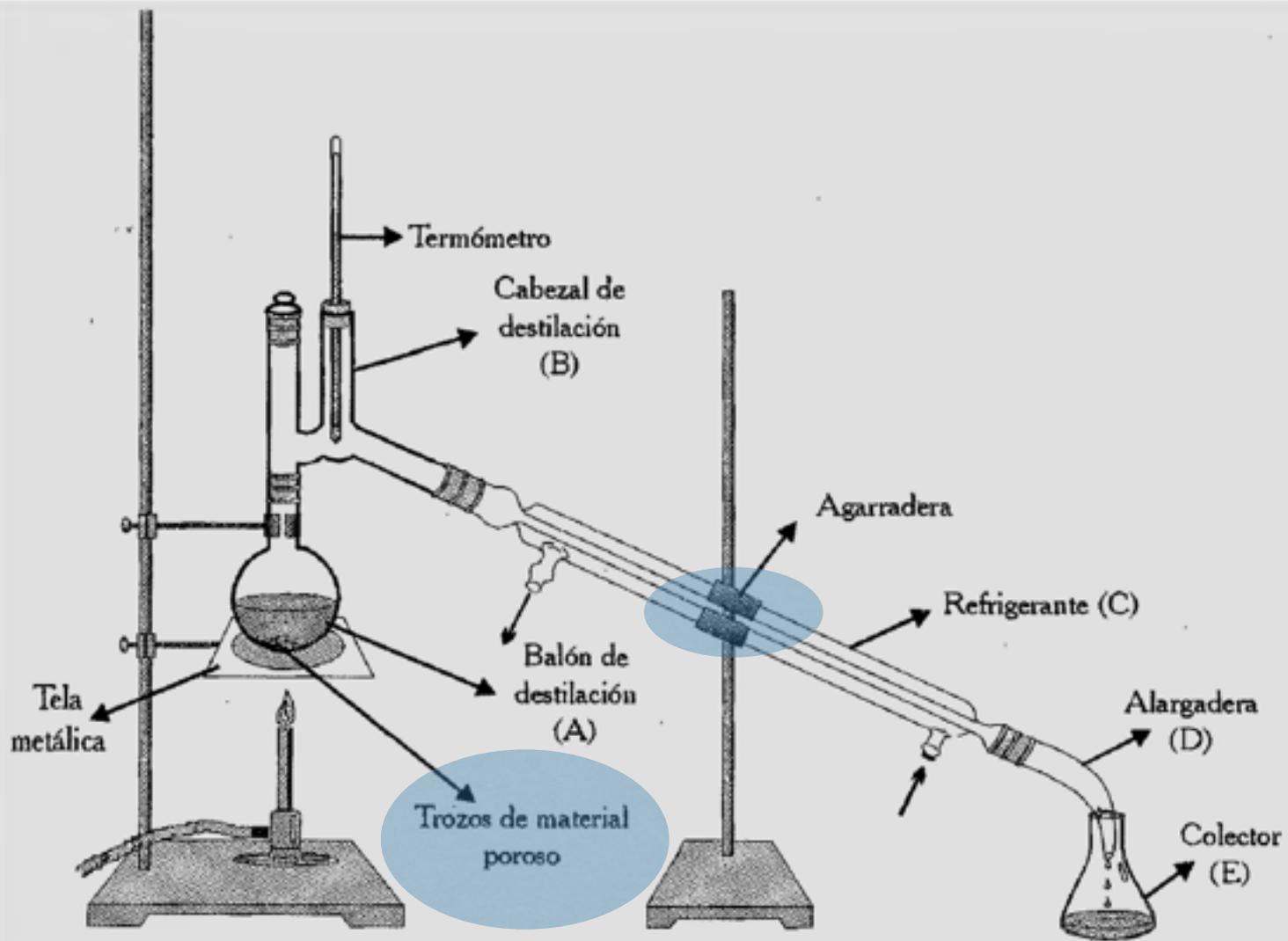


Gráfico 33: Aparato de destilación simple.

# Destilação a vácuo

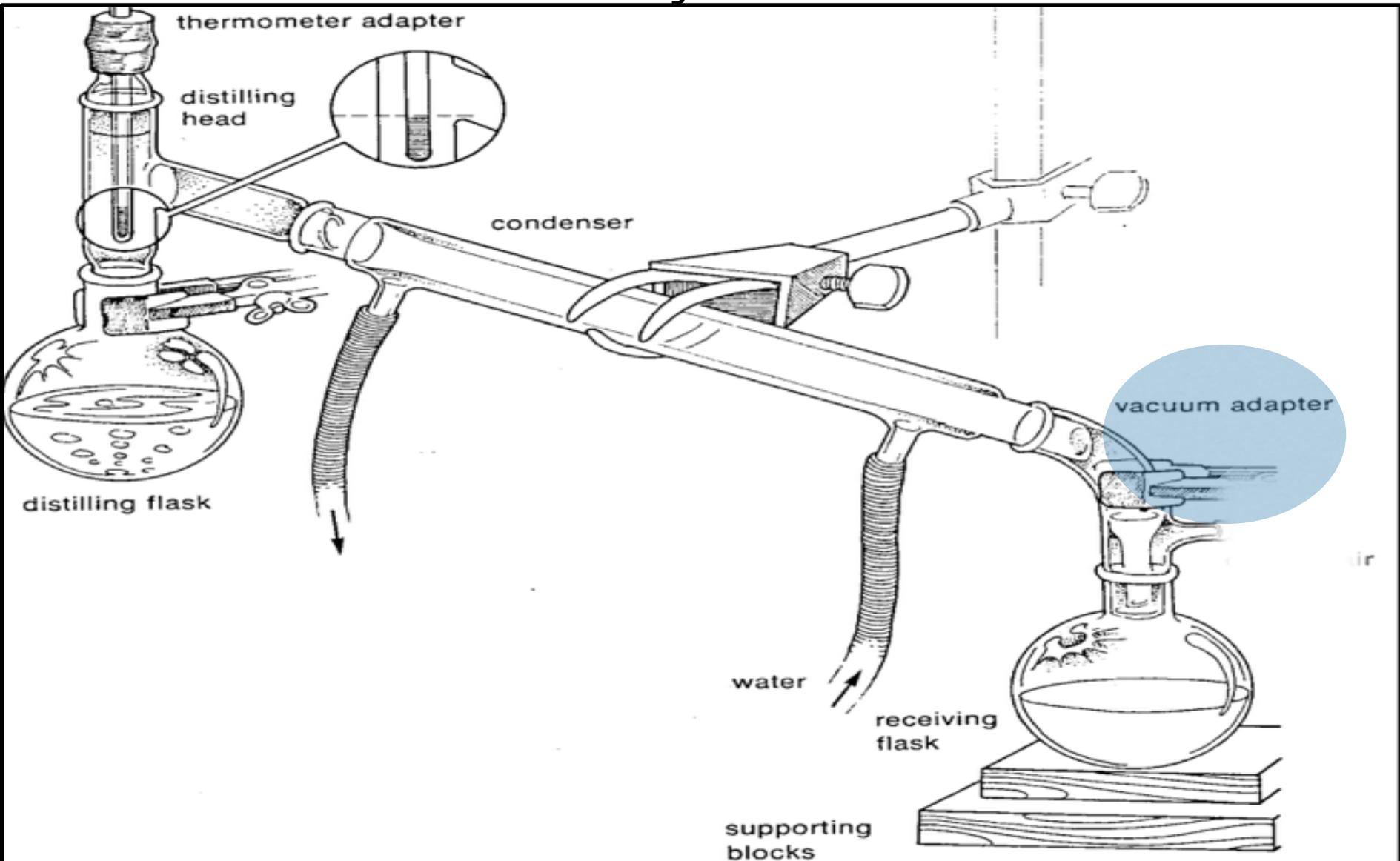


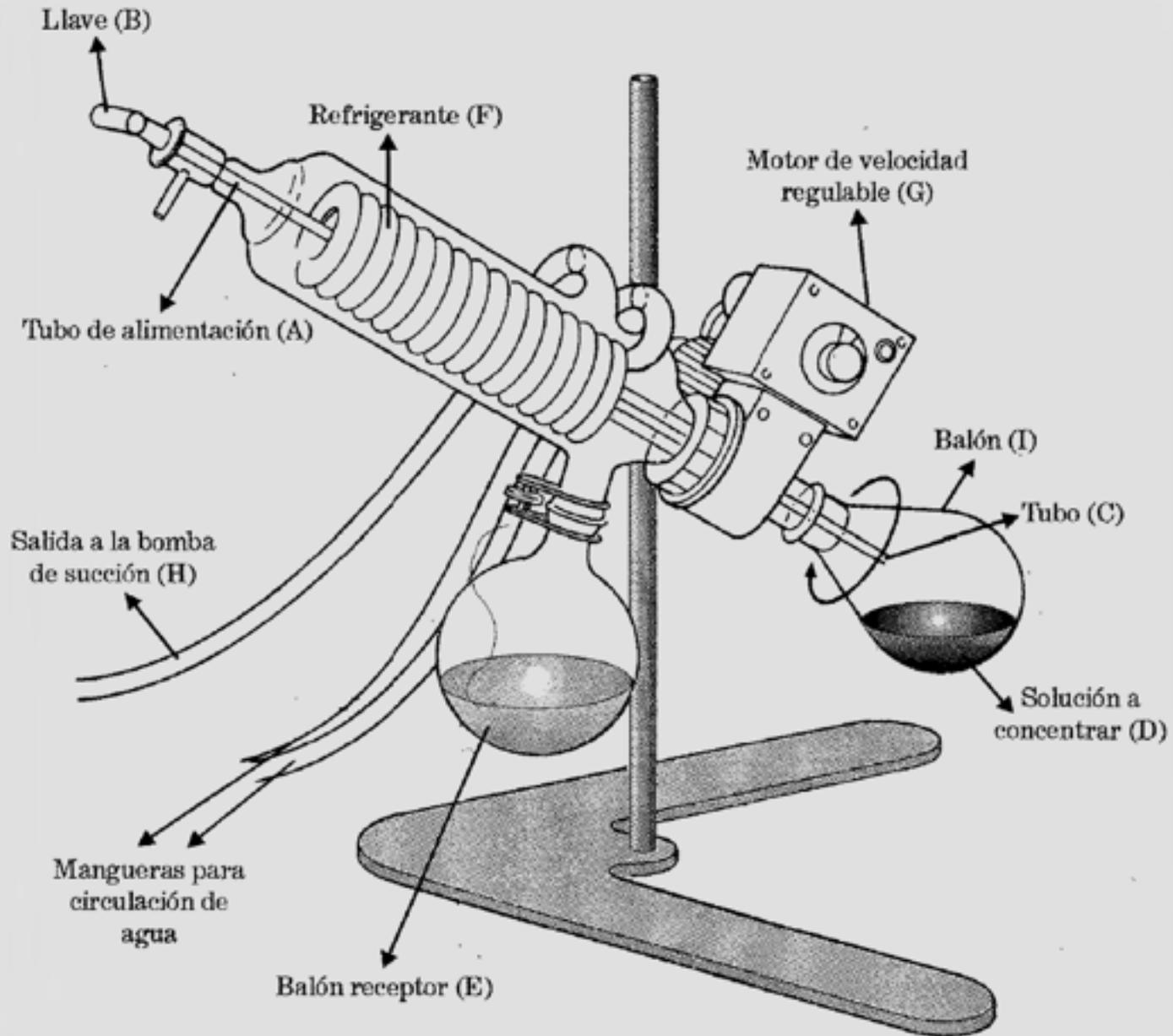
FIGURE 6-6. Apparatus for a simple distillation

# Destilação à vácuo

- Ou destilação à pressão reduzida é usada para líquidos de alto ponto de ebulição ou susceptíveis a decomposição térmica
- Utiliza-se bomba de óleo para gerar pressões entre 0,01 e 100 mmHg
- A destilação à pressão reduzida rotatória (roto-evaporação) é utilizada para remoção de solventes de baixo ponto de ebulição

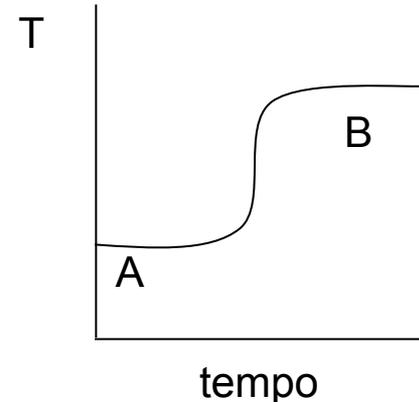
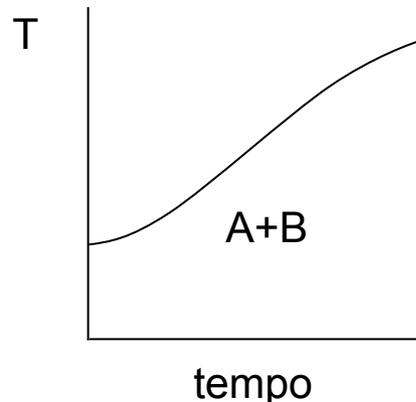
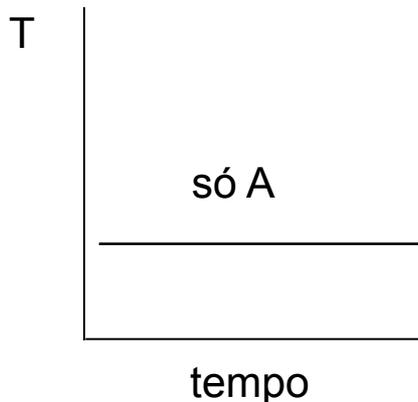
<b>Pressão</b>	<b>água</b>	<b>clorobenzeno</b>	<b>benzaldeído</b>	<b>salicilato</b>
760	100	132	179	234
50	38	54	95	139
30	30	43	84	127
25	26	39	79	124
20	22	34,5	75	119
15	17,5	29	69	113
10	11	22	62	105
5	1	10	50	95

# Roto-evaporación



# Destilação simples

- Um líquido puro destila a uma temperatura única → seu ponto de ebulição
- Uma mistura destila a temperaturas variáveis (a uma pressão constante) que dependem da composição da mistura ao longo do processo
- Se a diferença dos **pe** dos componentes da mistura for grande ( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ), uma destilação cuidadosa poderá gerar frações puras
- Caso contrário, não é possível separá-los → todas as frações, iniciais e finais, conterão ambos os componentes da mistura

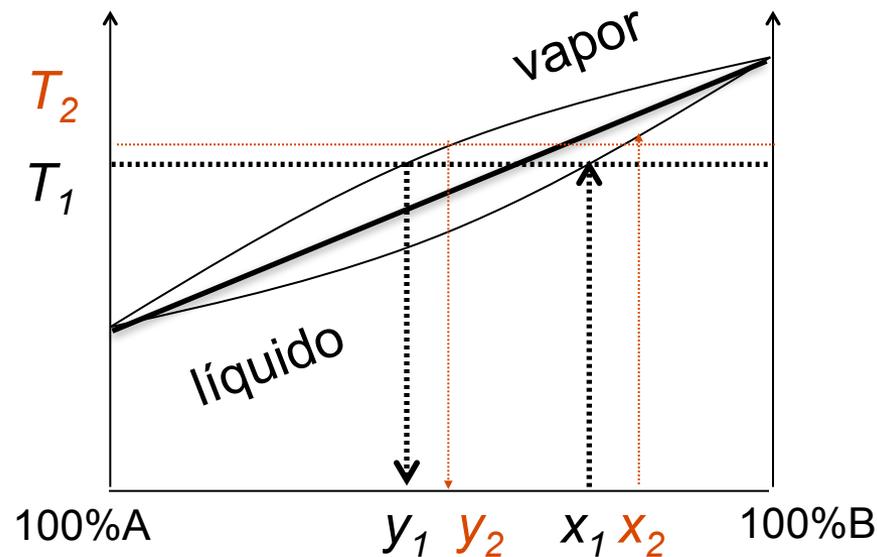


## Lei de Raoult para misturas ideais:

a pressão de vapor total da mistura é a somatória das pressões parciais e depende das frações molares de seus componentes

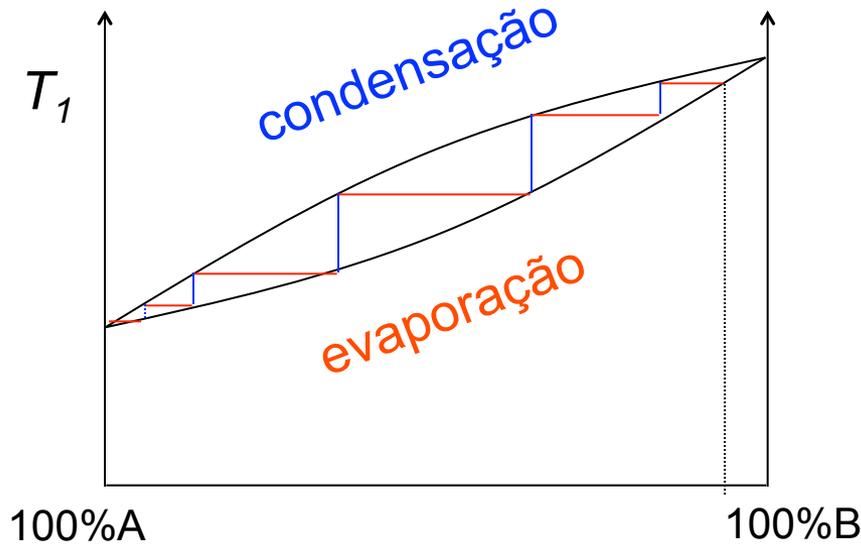
$$P_{tot} = P_A + P_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B$$





- Uma mistura A+B de composição  $x_1$  (rico em B), que destila a uma temperatura inicial  $T_1$ , produz um destilado de composição  $y_1$
- Ao perder mais de A, passa a ter composição  $x_2$ , que passa a destilar em  $T_2$ , produzindo um destilado de composição  $y_2$

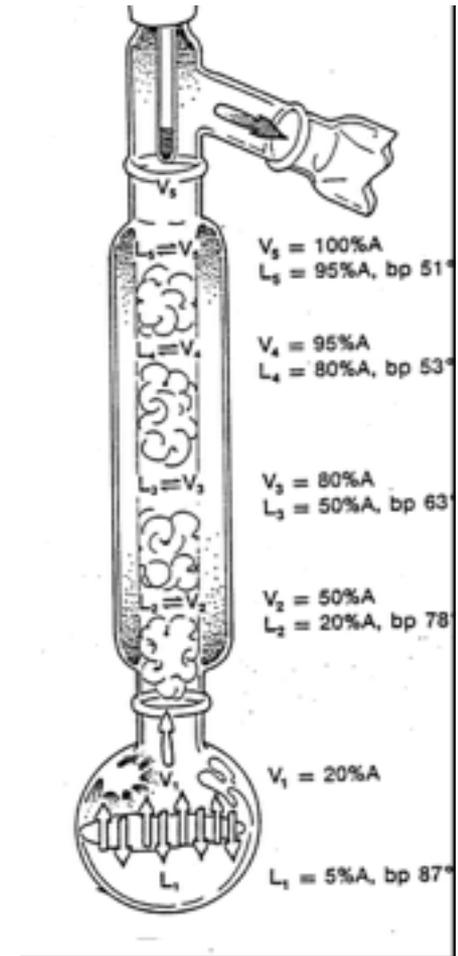
# Destilação fracionada

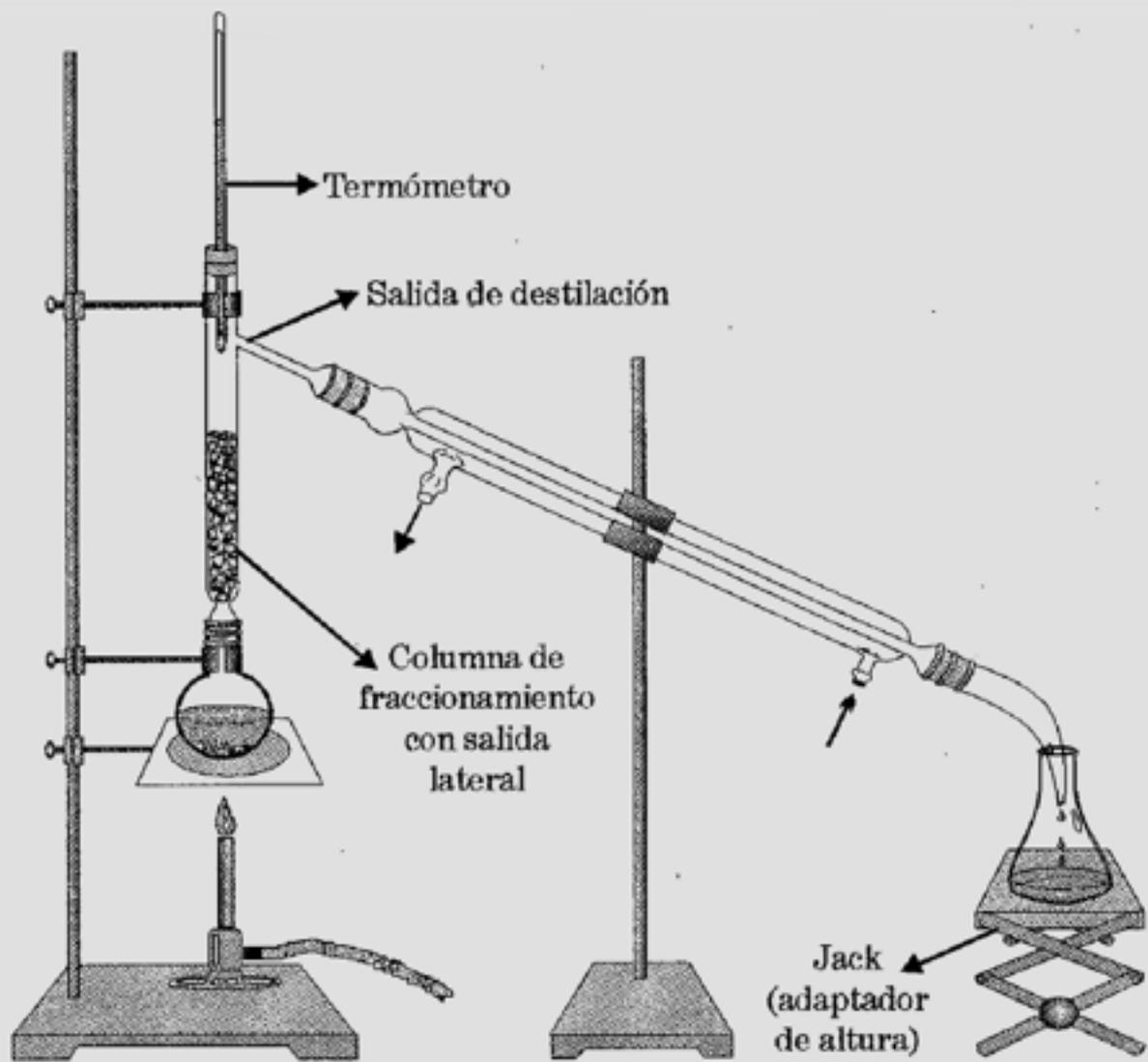


- Um prato teórico é definido como o comprimento da coluna de destilação tal que o vapor saindo do prato tem a mesma composição de vapor que teria com o líquido em um equilíbrio estacionário naquela temperatura

- Deriva o conceito de HEPT (*height equivalent per theoretical plate*)

- Colunas mais utilizadas: Vigreux (espinhos), Dufton (espiral), Hempel (com anéis de Rashing, circulares, ou Fenske, hélice)



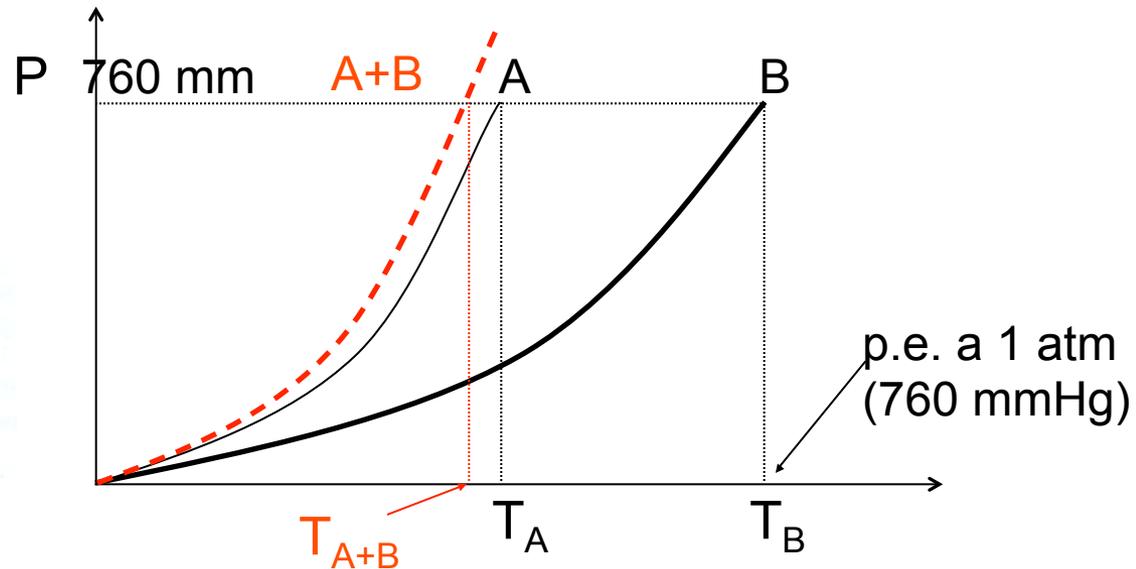
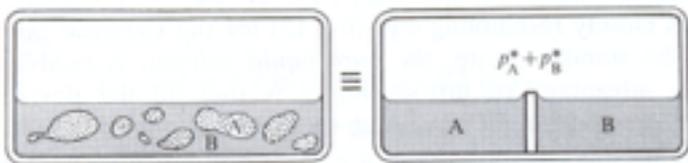


*Gráfico 34: Aparato para destilación fraccionada.*

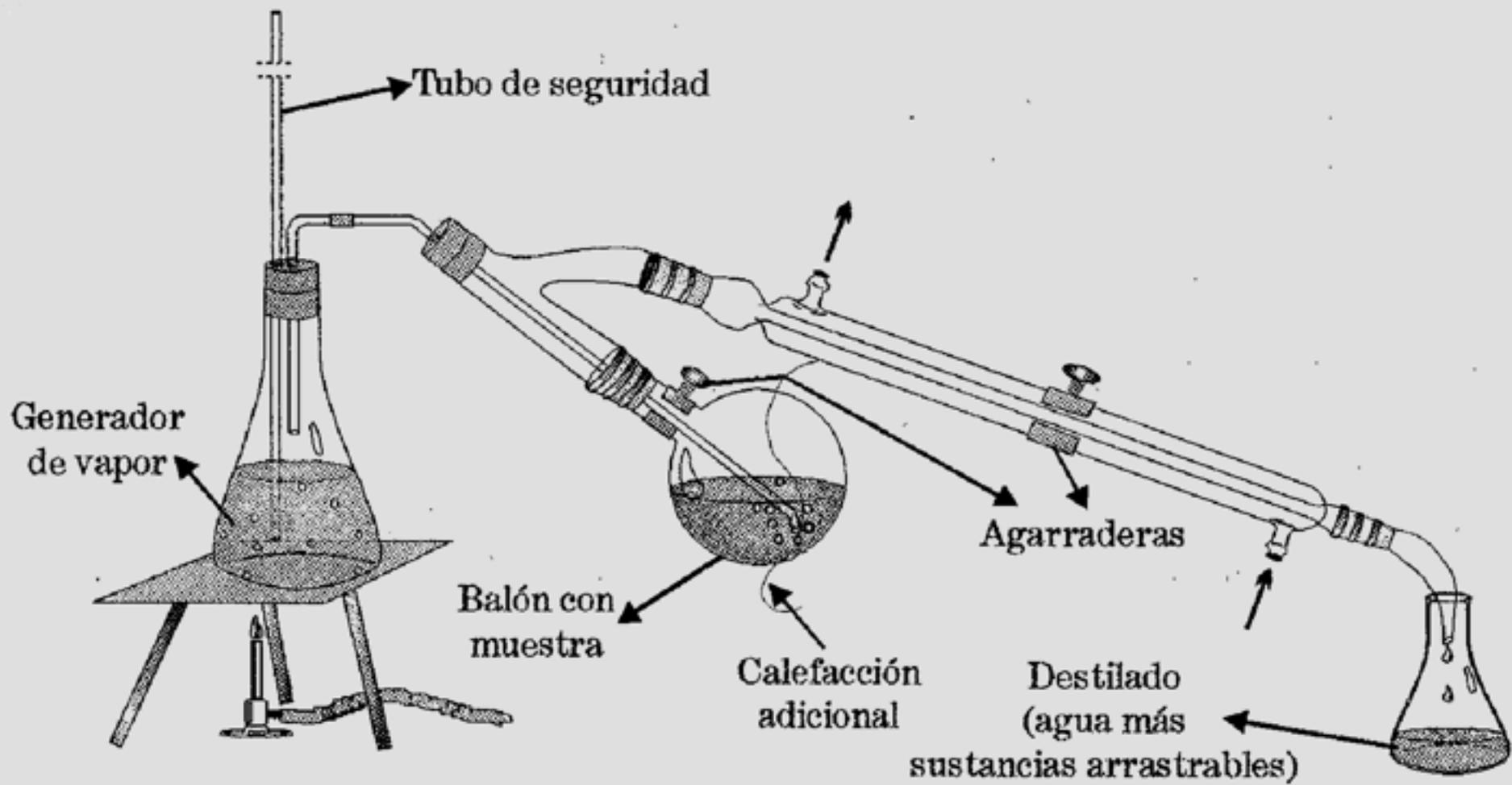
# Destilação por arraste a vapor

misturas de líquidos *imiscíveis*: a pressão de vapor total da mistura é a somatória das pressões de vapor de seus componentes

$$P_{tot} = p_A^0 + p_B^0 \quad \text{logo} \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$



- Método importante de purificação de líquidos de alto PE
- Pode ser feita direta ou indiretamente



Tubo de seguridad

Generador de vapor

Balón con muestra

Calefacción adicional

Agarraderas

Destilado (agua más sustancias arrastrables)

# Destilação de misturas azeotrópicas

- Do Grego: ebulição sem mudança
- Não é possível separar por destilação
- Destilação de azeotrópico de mínimo é utilizado como método secante

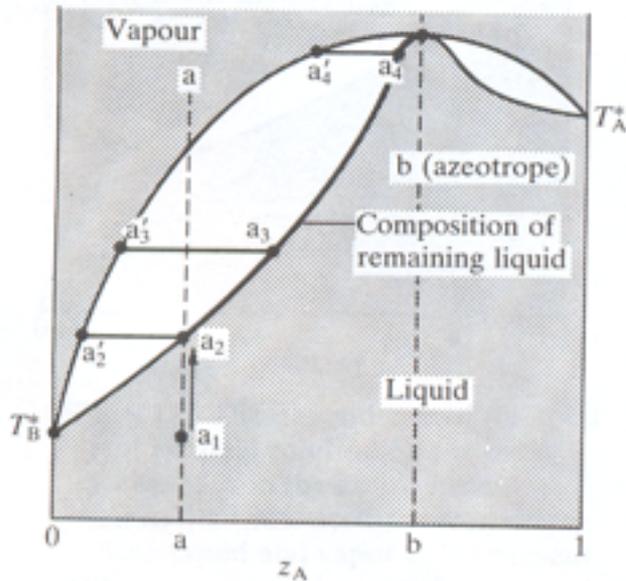


Fig. 8.19. A high-boiling azeotrope. When the mixture at  $a_1$  is distilled, the composition of the remaining liquid changes towards b but no further.

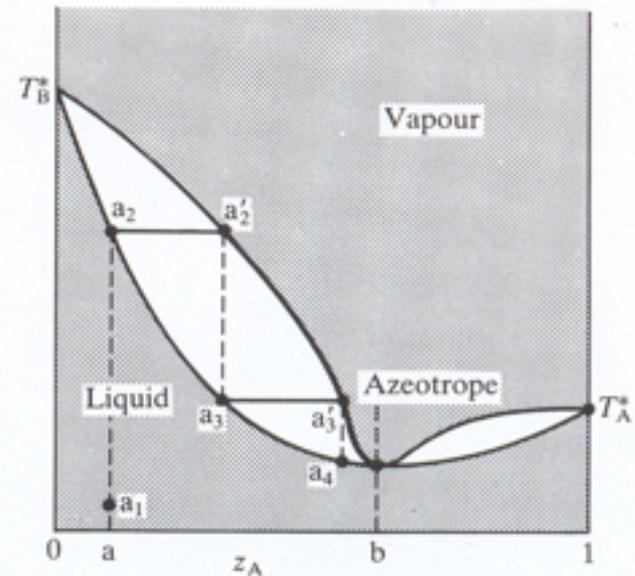


Fig. 8.20. A low-boiling azeotrope. When the mixture at a is fractionated, the vapour in equilibrium in the fractionating column moves towards b.

Tab. 14.1(a) Azeótropos de Ponto de Ebulição Mínimo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H <sub>2</sub> O	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,3	4,0	78,174
H <sub>2</sub> O	100	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79,6	11,3	73,41
CCl <sub>4</sub>	76,75	CH <sub>3</sub> OH	64,7	79,44	55,7
CS <sub>2</sub>	46,25	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,15	67	39,25
CHCl <sub>3</sub>	61,2	CH <sub>3</sub> OH	64,7	87,4	53,43

Tab. 14.1(b) Azeótropos de Ponto de Ebulição Máximo (1 atm)

Componente A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Componente B	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$	Azeótropo	
				% Massa de A	$t_{eb}/^{\circ}\text{C}$
H <sub>2</sub> O	100	HCl	- 80	79,778	108,584
H <sub>2</sub> O	100	HNO <sub>3</sub>	86	32	120,5
CHCl <sub>3</sub>	61,2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,10	78,5	64,43
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	182,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	184,35	42	186,2

1. Montar aparelhagem – existe um equipamento-modelo já montado no lab
2. atenção aos detalhes de fixação: use graxa de silicone para vedar/lubrificar as juntas de vidro: as juntas de vidro normalmente não são tão perfeitas a ponto de vedar o conteúdo dos frascos; também normalmente emperram quando na colocação estavam molhadas com soluções que evaporam e "soldam" os vidros; a graxa de silicone resolve quase tudo mas não deve entrar em contato com as soluções pois pode ser dissolvida (por exemplo é solúvel em acetato de etila) e não pode ser usada em excesso!
3. não prenda demais material de vidro frio que vai ser aquecido!
4. Adicionar 25 mL – medido com proveta - de mistura utilizando funil de colo longo
5. Adicionar pedras de ebulição, iniciar a refrigeração do condensador e **antes de iniciar o aquecimento mostrar para o professor**
6. aqueça lentamente (a dif entre a temp interna e no óleo é ~ 30C)
7. Ao início da destilação, recolher 1 mL de cabeça de destilação
8. Fracionar o restante em duas porções de pontos de ebulição distintos (observar e anotar numa tabela o tempo, temperaturas (banho e do alto da coluna) e as ocorrências - faça gráficos para decidir mudanças na 'vaquinha')
9. Recolher amostras e medir índice de refração

## Explosive Boiling of Water Films Adjacent to Heated Surfaces: A Microscopic Description<sup>†</sup>

Yusheng Dou,<sup>‡,§</sup> Leonid V. Zhigilei,<sup>‡,||</sup> Nicholas Winograd,<sup>‡,§</sup> and Barbara J. Garrison<sup>\*,‡</sup>

*Department of Chemistry and Materials Research Institute, Penn State University, University Park, Pennsylvania 16802, and Department of Materials Science and Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia 22903*

*Received: October 24, 2000; In Final Form: January 10, 2001*

Molecular dynamics simulations are used to investigate the separation of water films adjacent to a hot metal surface. The simulations clearly show that the water layers nearest the surface overheat and undergo explosive boiling. For thick films, the expansion of the vaporized molecules near the surface forces the outer water layers to move away from the surface. These results are of interest for mass spectrometry of biological molecules, steam cleaning of surfaces, and medical procedures.

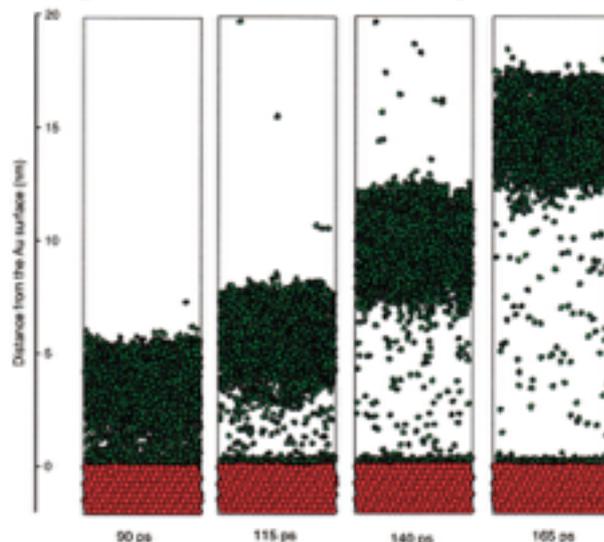


Figure 3. Snapshots from the MD simulation of 24 water layers on a Au(111) surface heated to 1000 K. The time between successive frames is 25 ps.

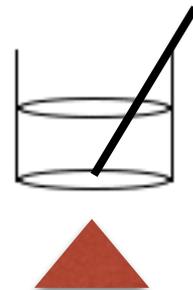
# PEDRAS DE EBULIÇÃO: como e porque funcionam

pequenos cacos de qq material **inerte** e **não-volátil** e **insolúvel**: a idéia é aumentar a tensão superficial líquido-caco!

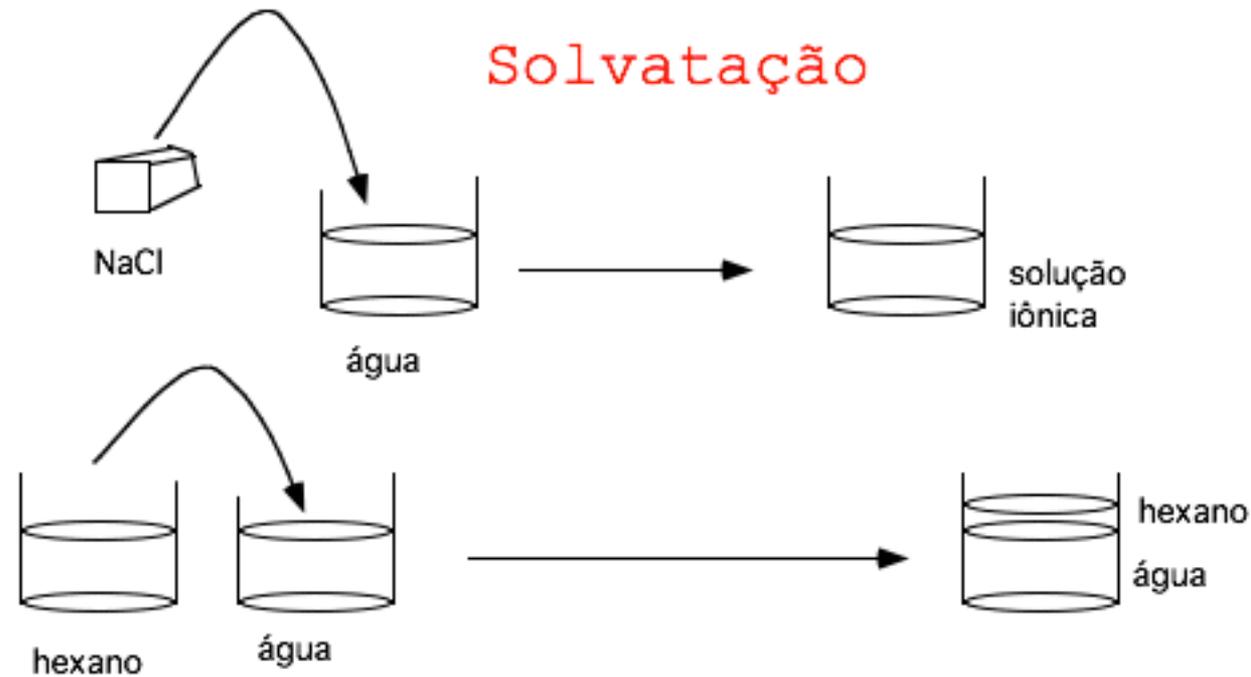
observe atentamente o processo de ferver água num recipiente de vidro (um becher com uma bagueta de vidro dentro; a água entra em ebulição preferencialmente onde a bagueta toca o fundo do recipiente;

se conseguissemos ampliar a imagem deste ponto o suficiente, encontraríamos um molécula de água com alta energia sem quase nenhuma neutralização do seu dipolo, análogamente àquelas da superfície água-ar; sua alta energia faz com que entre em ebulição antes das vizinhas, mais estáveis!

líquidos orgânicos de baixa energia de coesão só apresentam este efeito com o ar, são menos polares que a superfície do vidro; pedras de porcelana ou carvão conseguem aumentar bastante a interface líquido-ar e servem como criadoras de núcleos de ebulição!



## Solvatação

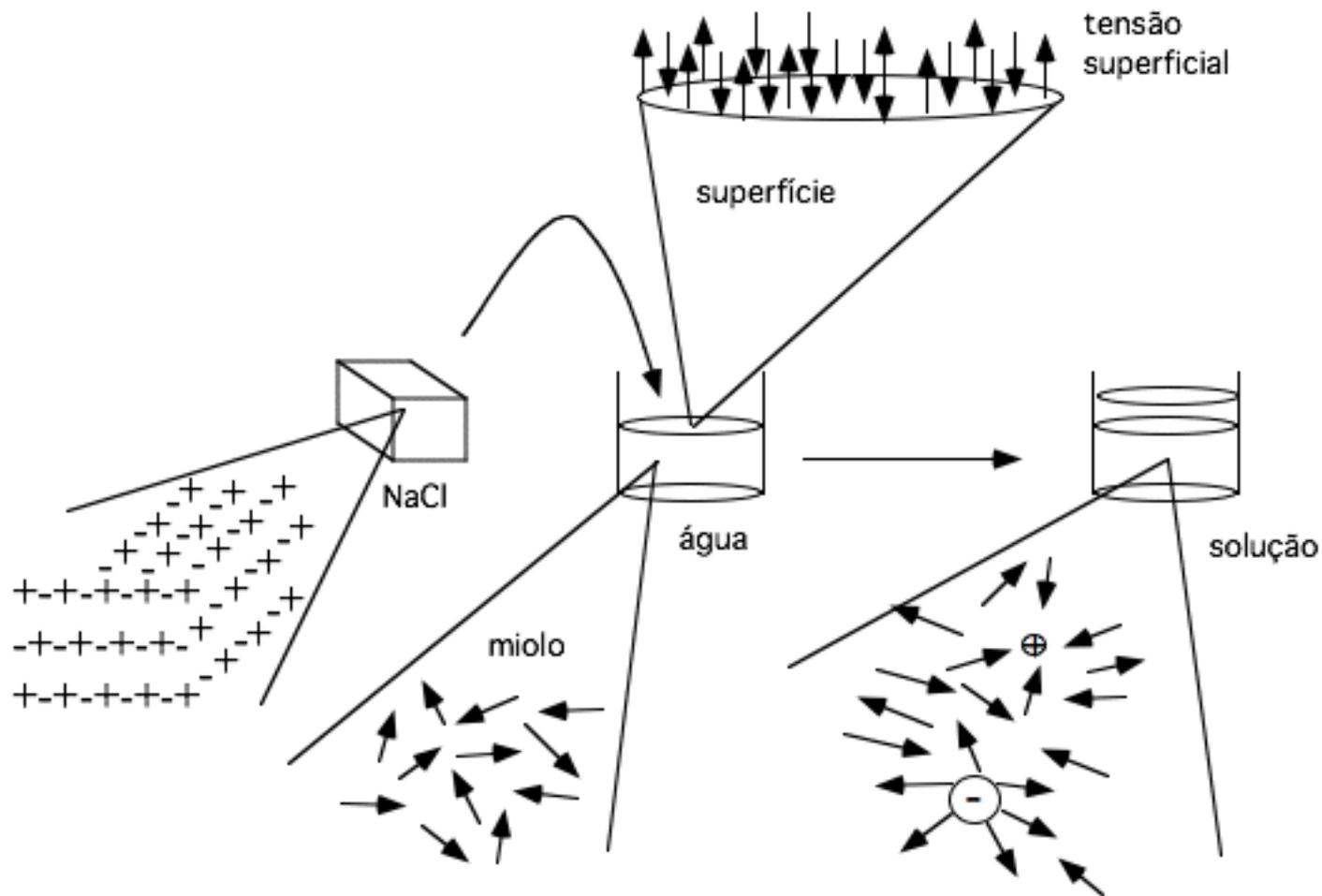


$p/P = \text{cte}$   $G = H - T.S$   $H = \text{entalpia}$ ,  $T.S = \text{energia de entropia}$

qq tipo (quase sempre eletrostática)

só organização (p.e. n. de estados degenerados que populam um nível de energia)

- menor energia possível
- maior entropia possível



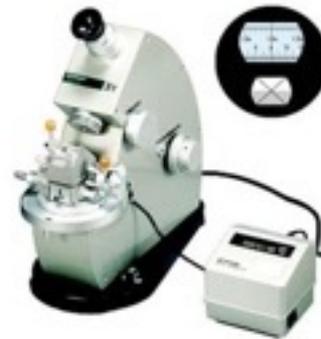
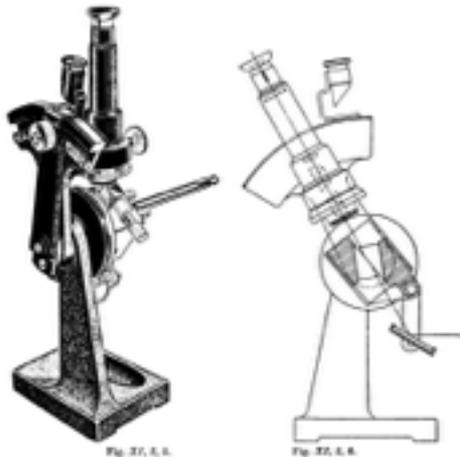
**Entalpia dos íons no retículo e na sol ~ não varia!  
Entropia aumenta muito indo prá solução!**

# ÍNDICE DE REFRAÇÃO:

luz interage com moléculas de alta polarizabilidade (note que tolueno é muito mais polarizável que ciclohexano); isto cria a refração ou diferença de velocidade da luz quando atravessa meios diferentes; é a relação entre senos dos ângulos de incidência e de refração.

serve como critério de pureza/identificação? sim somente se a substância estiver com alto grau de pureza; qq traço de impureza pode alterar bastante o valor.

Refratômetro  
de Abbe  
1,3000 a 1,7000  
( $\pm 0,0002$ )



**Traditional Abbe Refractometer**  
User obtains reading by lining up crosshair, and reading graduations in the view. Note the external thermometer and the ports for circulating water.



**Digital Display Abbe Refractometer**  
User still has to line up the crosshair in the eyepiece, but the reading is displayed on the digital readout. Thermometer is now external, but waterbath is still required for accurate measurements.

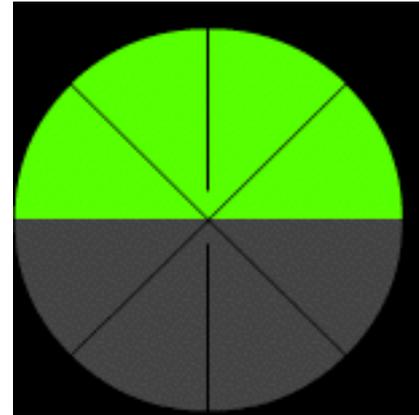
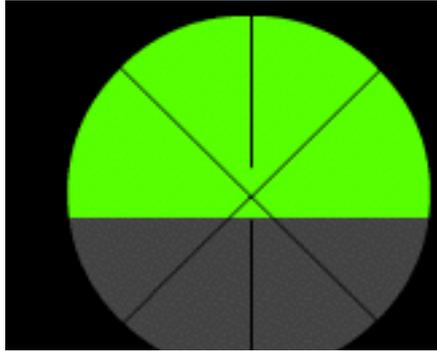
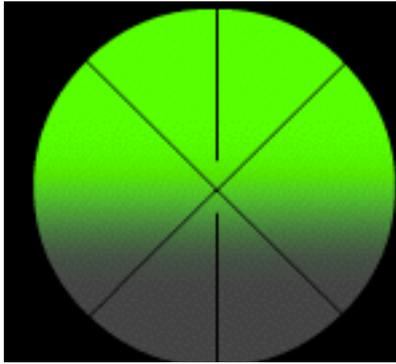


**Multi-Wavelength Abbe Refractometer**  
Operates on same principles as Digital Display Abbe, but fitted with additional components with which to measure at different wavelengths. Also calculates Abbe number automatically. Waterbath still necessary for accuracy.



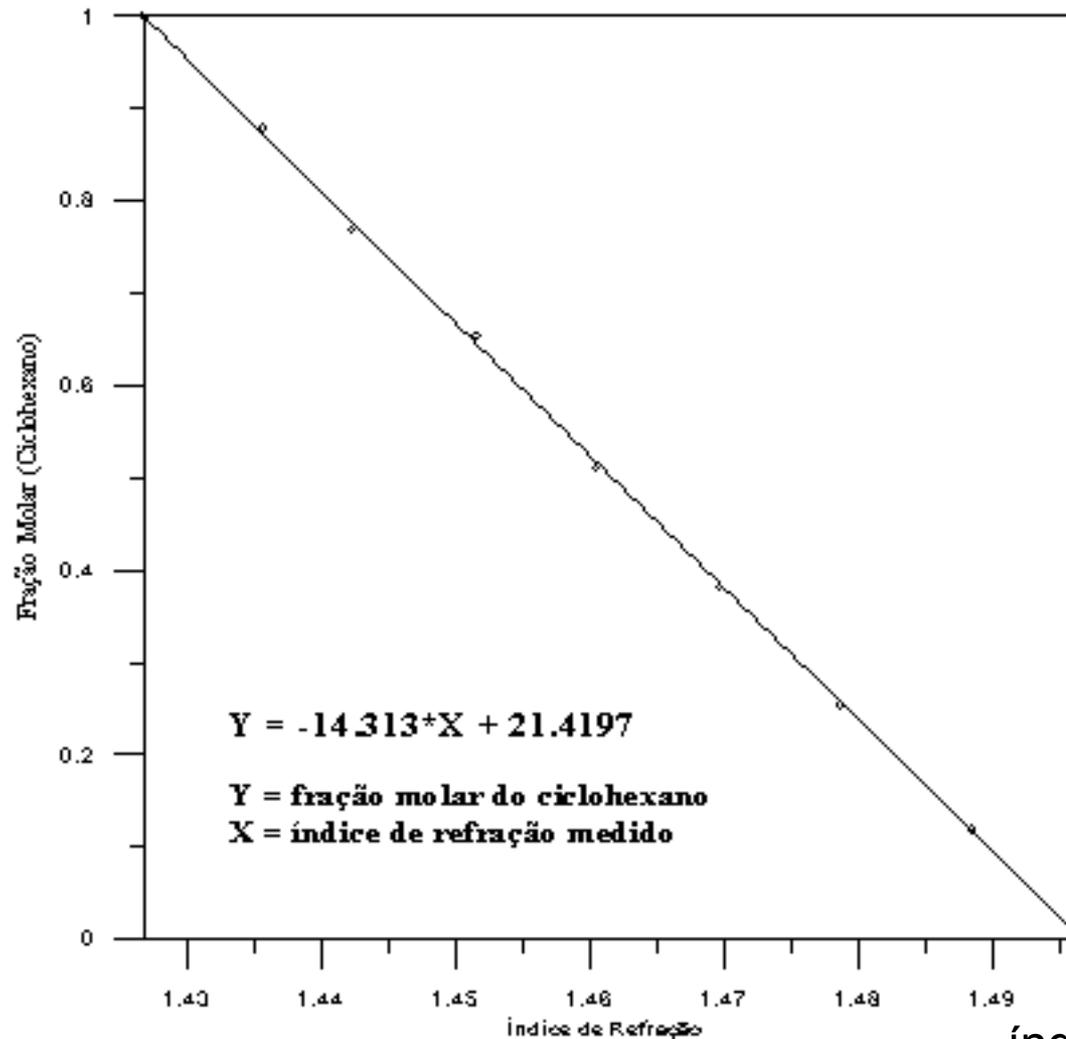
**Modern Digital Laboratory Refractometer**  
Circulating water is no longer required for temperature control. The "crosshair" display is also replaced by push-buttons. Accuracy is increased to 5th or sometimes 6th decimal place of refractive index. Can link to a printer for hard copy or computer for remote operation.

thanks to ATAO Co., Ltd. and www.atao.net for source images.



<http://webapps.utsc.utoronto.ca/chemistryonline/refractive.php>

fração molar de Ciclohexano =  $-14.313 \cdot n + 21.4197$



índice de refração ( $n$ )

Figura 2 - Curva de calibração do refratômetro para o sistema tolueno/ciclo-hexano (20°C)

<http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/elv.htm>

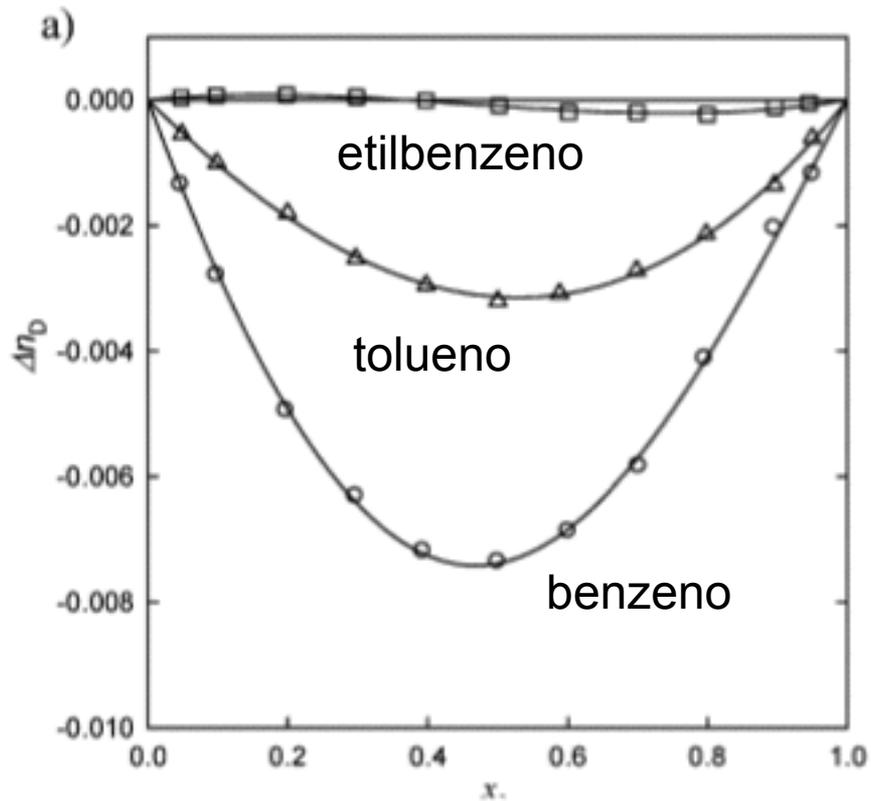
## N.B. Temperature Correction

- Since refractive indices vary with temperature, for each degree Celsius of temperature change, the average temperature correction has been found to be 0.00045 units for a wide range of compounds.
- Ex. If the reading for the refractive index was 1.4370 at 18°C, it would be corrected to  $1.4370 - 0.0009 = 1.4361$  at 20°C.
- Many refractometers have a thermometer and a means of circulating water to maintain a specific temperature.

<http://webapps.utsc.utoronto.ca/chemistryonline/refractive.php>

**Table 2.** Densities,  $\rho$ , Speeds of Sound,  $u$ , Refractive Indices,  $n_D$ , Isentropic Compressibility,  $K_{S,m}$ , Excess Molar Volumes,  $V_m^E$ , Deviations in the Refractive Index,  $\Delta n_D$ , and Excess Molar Isentropic Compressibility,  $K_{S,m}^E$ , of the Binary Mixtures Cycloalkanes (1) + Aromatic Compounds (2) at  $T = 283.15$  K

$x_1$	$\frac{\rho}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}$	$n_D$	$\frac{u}{\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$	$\frac{K_{S,m}}{\text{m}^3\cdot\text{TPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\Delta n_D$	$\frac{K_{S,m}^E}{\text{m}^3\cdot\text{TPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Cyclohexane (1) + Toluene (2)							
0.0000	0.8761	1.50278	1371	0.06390	0.000	0.0000	0.00000
0.0484	0.8710	1.49880	1365	0.06488	0.092	-0.0005	0.00035
0.0990	0.8658	1.49476	1360	0.06585	0.174	-0.0010	0.00068
0.1997	0.8558	1.48684	1351	0.06770	0.302	-0.0018	0.00123
0.2973	0.8461	1.47919	1344	0.06946	0.431	-0.0025	0.00174
0.3975	0.8366	1.47167	1337	0.07111	0.515	-0.0029	0.00209
0.4999	0.8273	1.46416	1331	0.07265	0.553	-0.0032	0.00233
0.5881	0.8196	1.45803	1328	0.07382	0.549	-0.0031	0.00236
0.6990	0.8103	1.45054	1325	0.07511	0.497	-0.0027	0.00222
0.7985	0.8024	1.44407	1324	0.07599	0.395	-0.0021	0.00183
0.8961	0.7951	1.43794	1325	0.07654	0.234	-0.0014	0.00113
0.9497	0.7913	1.43489	1327	0.07670	0.119	-0.0006	0.00059
1.0000	0.7878	1.43193	1329	0.07675	0.000	0.0000	0.00000
Cyclohexane (1) + Toluene (2)							
0.0000	0.8622	1.49399	1305	0.07282	0.000	0.0000	0.00000
0.0484	0.8572	1.49021	1300	0.07392	0.081	-0.0004	0.00029
0.0990	0.8520	1.48614	1294	0.07510	0.166	-0.0009	0.00064
0.1997	0.8420	1.47829	1285	0.07737	0.296	-0.0016	0.00125
0.2973	0.8323	1.47073	1276	0.07954	0.429	-0.0023	0.00182
0.3975	0.8228	1.46320	1269	0.08162	0.514	-0.0028	0.00225
0.4999	0.8134	1.45580	1263	0.08357	0.566	-0.0030	0.00251
0.5881	0.8057	1.44964	1258	0.08509	0.563	-0.0030	0.00258
0.6990	0.7964	1.44216	1254	0.08675	0.510	-0.0026	0.00242
0.7985	0.7884	1.43580	1252	0.08803	0.419	-0.0020	0.00206
0.8961	0.7811	1.42971	1252	0.08889	0.252	-0.0012	0.00131
0.9497	0.7774	1.42663	1253	0.08916	0.122	-0.0005	0.00070
1.0000	0.7739	1.42360	1255	0.08929	0.000	0.0000	0.00000



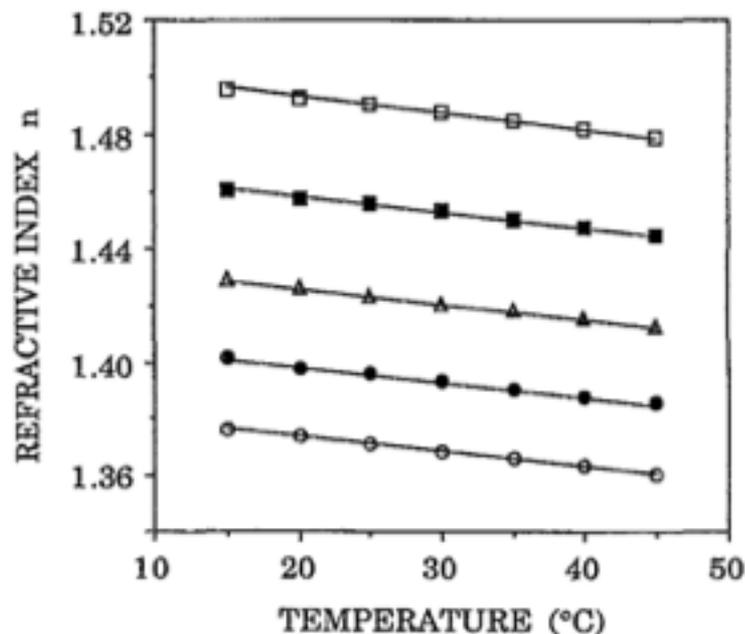
**Figure 2.** Refractive index deviations,  $\Delta n_D$ , plotted against the mole fraction for the binary mixture: aromatic compounds (1) + cycloalkane (2) for: (a) cyclohexane at  $T = 283.15$  K, (b) methylcyclohexane at  $T = 283.15$  K, (c) cyclo-octane at  $T = 298.15$  K. Experimental data:  $\circ$ , benzene;  $\Delta$ , toluene;  $\square$ , ethylbenzene. Solid line: Redlich–Kister fitting.

*J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1003–1011

TABLE III. Refractive index of mixtures of *n*-hexane and toluene,\*  $p=1$  atm,  $\lambda=6328$  Å.

<i>c</i> ( <i>x</i> )	1.000 (1.000)	0.894 (0.900)	0.737 (0.750)	0.584 (0.600)	0.483 (0.500)	0.384 (0.400)	0.238 (0.250)	0.094 (0.100)	0.000 (0.000)
15 °C	1.3762	1.3859	1.4016	1.4180	1.4294	1.4417	1.4608	1.4818	1.4961
20 °C	1.3737	1.3836	1.3987	1.4153	1.4268	1.4389	1.4581	1.4792	1.4934
25 °C	1.3712	1.3808	1.3962	1.4126	1.4241	1.4362	1.4555	1.4762	1.4908
30 °C	1.3684	1.3781	1.3935	1.4099	1.4213	1.4338	1.4526	1.4734	1.4879
35 °C	1.3661	1.3754	1.3908	1.4074	1.4186	1.4310	1.4500	1.4706	1.4850
40 °C	1.3632	1.3728	1.3880	1.4046	1.4161	1.4281	1.4474	1.4679	1.4822
45 °C	1.3606	1.3700	1.3856	1.4021	1.4132	1.4256	1.4446	1.4651	1.4794

\**c* is mass fraction and *x* is mole fraction of *n*-hexane.



*J. Chern. Phys.* **1994** 101 (6), 5058

FIG. 5. Refractive index  $n$  as a function of temperature for *n*-hexane + toluene mixture at various concentrations: ( $\square$ )  $c=0$ ; ( $\blacksquare$ )  $c=0.238$ ; ( $\triangle$ )  $c=0.483$ ; ( $\bullet$ )  $c=0.737$ ; ( $\circ$ )  $c=1$ , where  $c$  is the mass fraction of *n*-hexane. The solid curves represent values calculated from Eq. (4.7).

# IMPORTANTE: conclusões só podem ser criadas se as observações forem meticolosas e recuperáveis

t(min)	Tcoluna (C)	Tbanho	obs
...	...	...	...
...	...	...	...
...	...	...	refluxo no bulbo
...	...	...	...

obs: em caso de dúvida e principalmente certeza não hesite: pergunte!  
FAÇA GRÁFICOS DURANTE O EXPERIMENTO!, esboçados na hora.