

# Destilação a vácuo

pressão menor, p.e. menor!

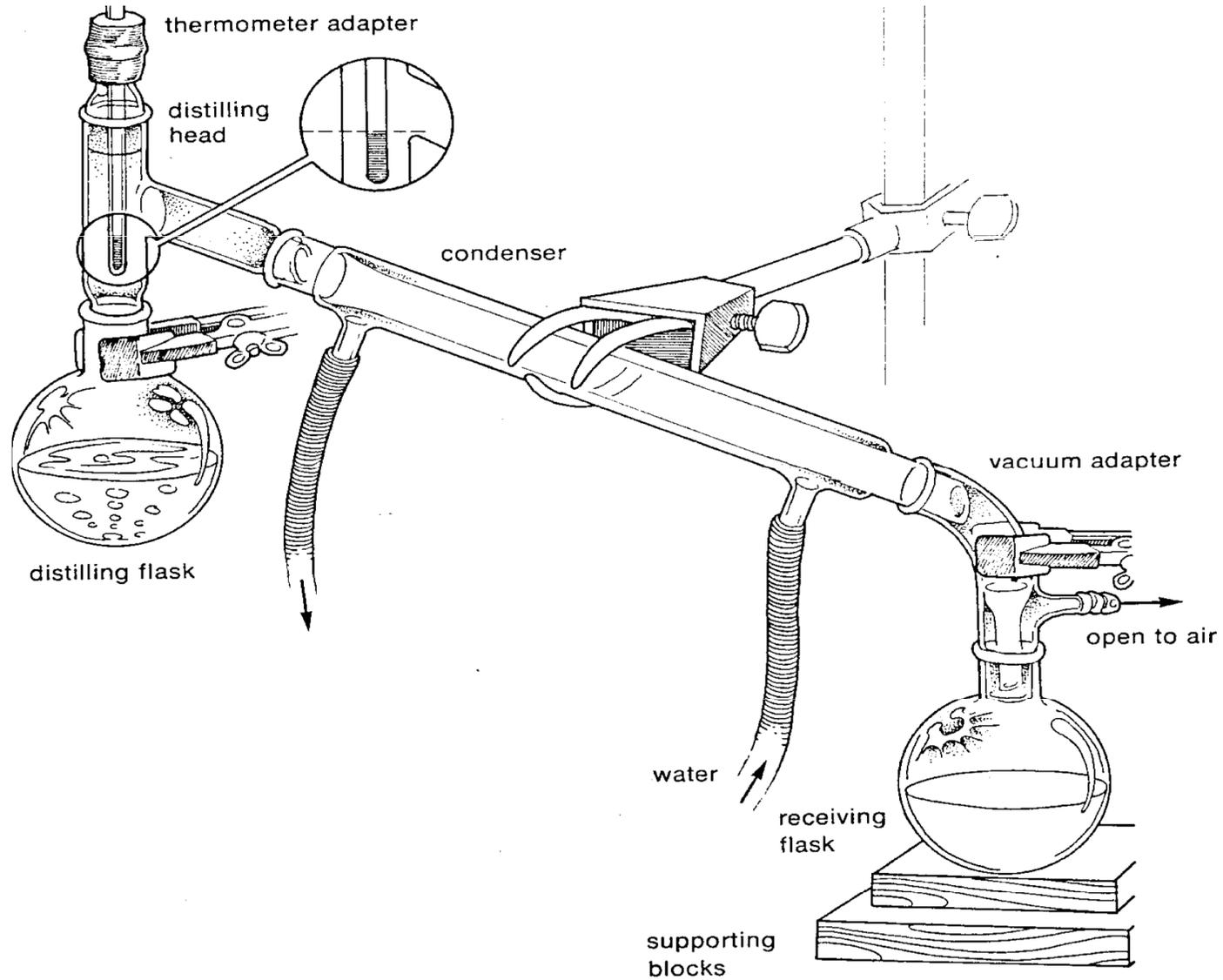
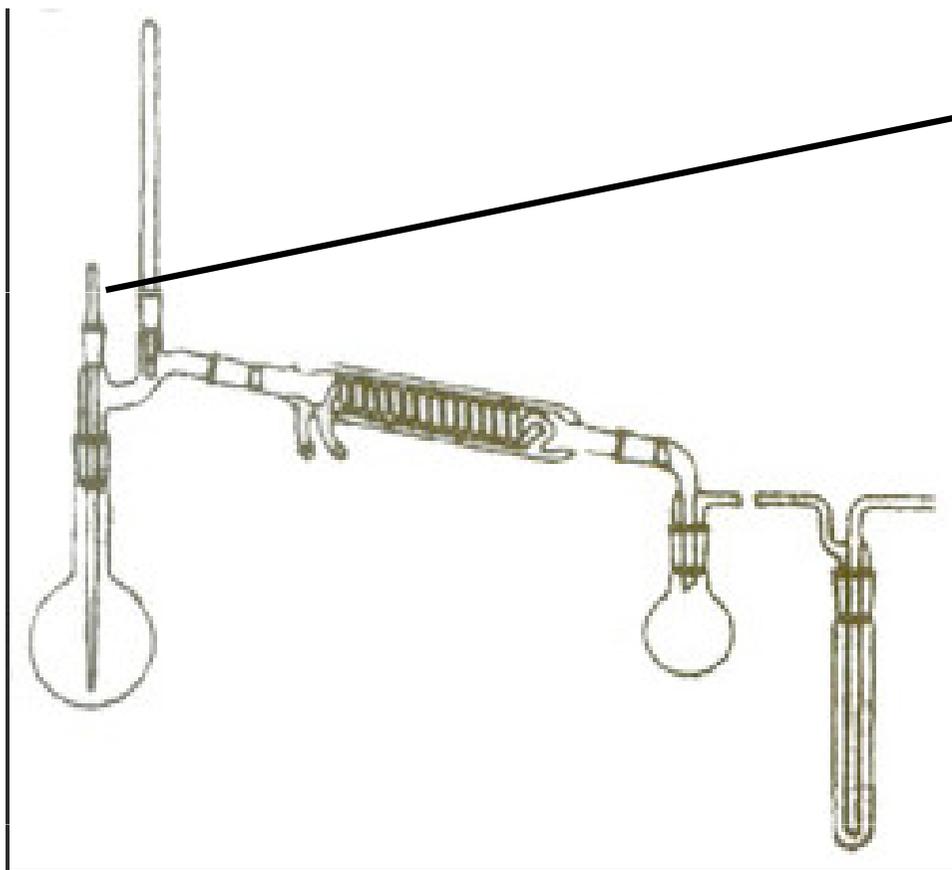
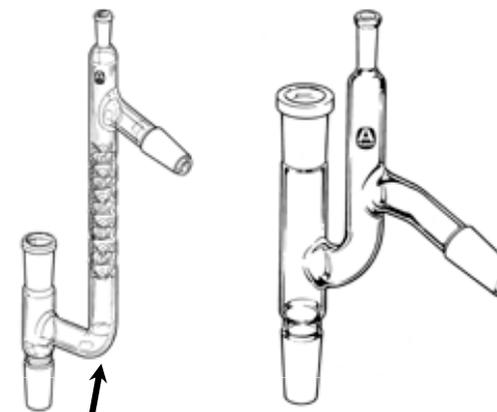
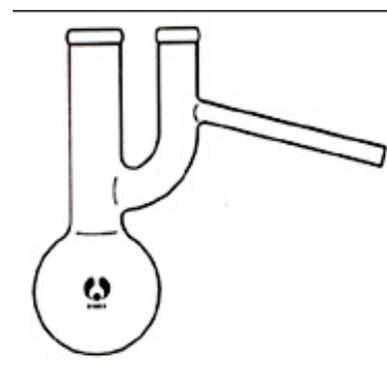


FIGURE 6-6. Apparatus for a simple distillation

## como controlar a pressão?

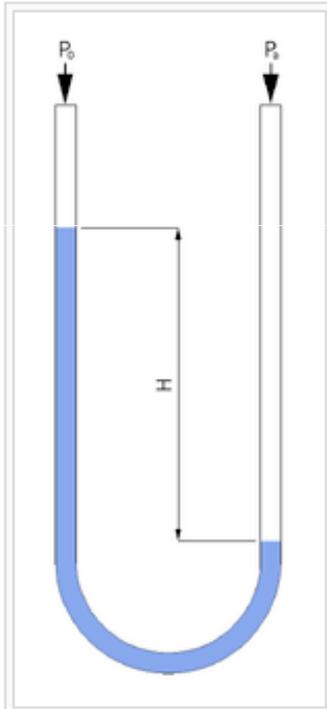


o capilar é capaz de regular a pressão permitindo uma pequena entrada de ar (controlavel por uma pinça de Moore por exemplo)



além de regular a pressão a entrada de ar atua como pedra de ebulição; é no entanto importante que o fluxo de ar gerado seja menor que a velocidade de destilação já que do contrario não haveria fracionamento na coluna lateral!

# como medir a pressão?



a diferença de altura ( $H$ ) é proporcional à diferença de pressão nos dois lados do tubo

$$H \propto \Delta P \text{ ou } H = \Delta P / (g \cdot d)$$

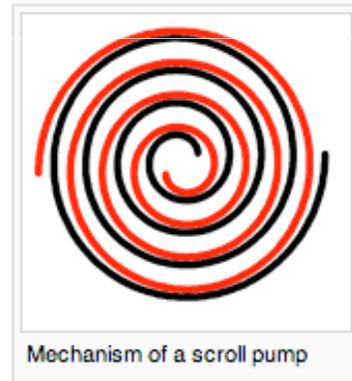
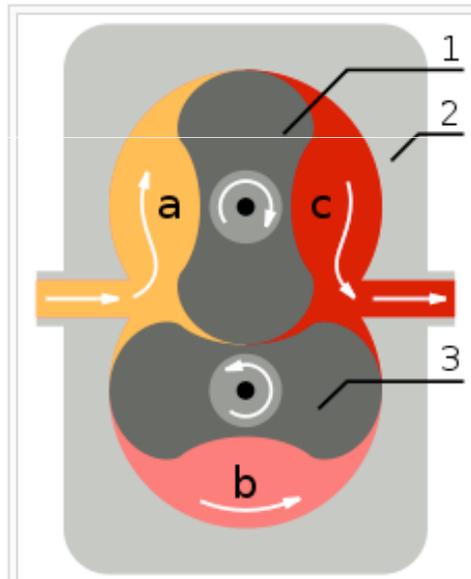
aceleração da gravidade

densidade do líquido

( $d_{\text{Hg}} \sim 13\text{g/cc}$ )

# como funcionam as bombas de vácuo?

sobre bombas de vácuo (1 e 2 estágios, difusão, etc): [http://www.gastmfg.com/vphb/vphb\\_s4.pdf](http://www.gastmfg.com/vphb/vphb_s4.pdf)



0.001 mmHg

0.00001 mmHg

trompa d'água  
(10-20mmHg)

## 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

Pressão	água	clorobenzeno	benzaldeído	salicilato de etila
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

como calcular o *p.e.* numa dada pressão ?

# equilíbrio entre fases

sistema em equilíbrio  $\longleftrightarrow$   $G$  não varia ou  $\Delta G = (G^g - G^l) = 0$

como  $G = H - T.S$  e  $\Delta G = 0$

então  $\Delta S_{transf} = \Delta H_{transf} / T$

onde *transf* refere-se á transferência entre as fases

como  $\partial G / \partial P = V$  e  $\partial G / \partial T = -S$  então

$V^g \cdot \partial P - S^g \cdot \partial T = V^l \cdot \partial P - S^l \cdot \partial T$  ou seja: o trabalho para trocar de fase ( $V \cdot \Delta P$ ) descontado do ganho entrópico ( $S \cdot \Delta T$ ) é igual para as fases gasosa e líquida (índices *g* e *l*)

substituindo

$$V^g \cdot \partial P - S^g \cdot \partial T = V^l \cdot \partial P - S^l \cdot \partial T \text{ e } \Delta S_{transf} = \Delta H_{transf} / T$$

$$\text{então } \partial P / \partial T = \Delta H_{transf} / (T \cdot \Delta V_{transf})$$

como  $\Delta V_{transf} = V^g - V^l$ , longe do pto crítico  
 $V^l \lll V^g$  e para comportamento ideal

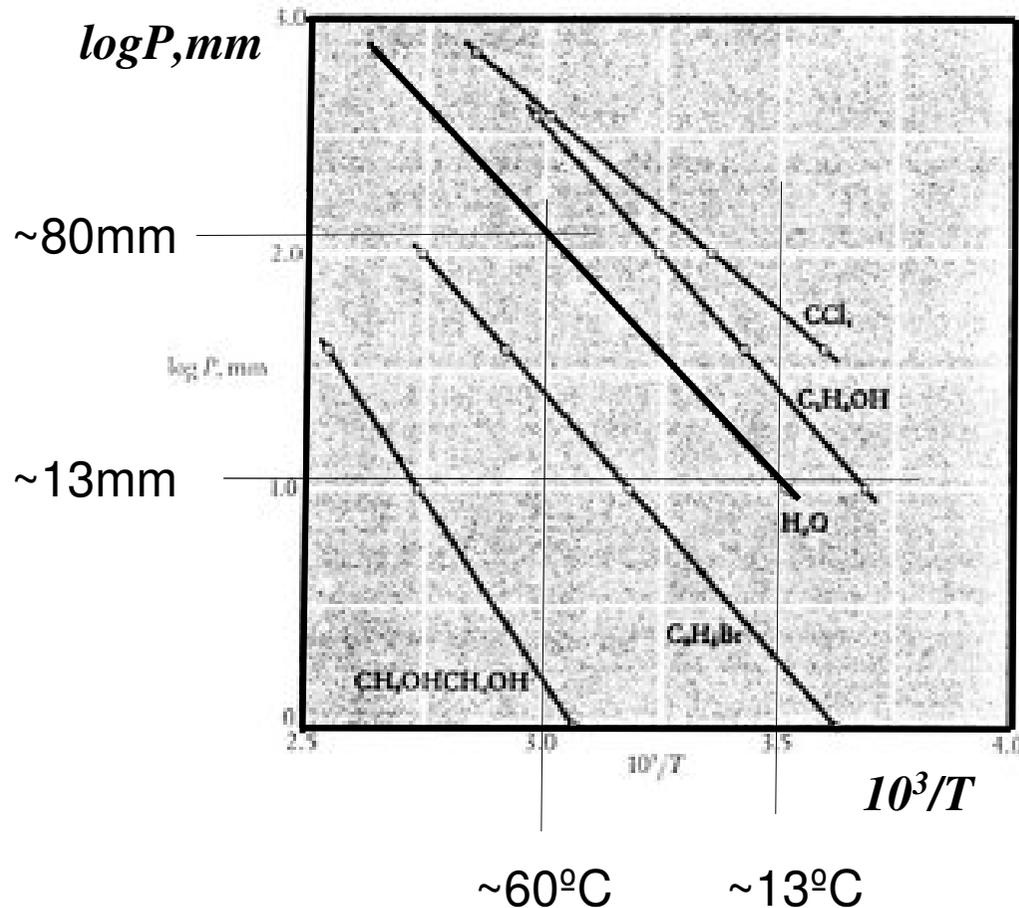
$(PV=nRT)$  fica-se com:

$$\partial P / \partial T = \Delta H_{vap} / (R \cdot T^2) \text{ ou}$$

*equação de Clausius-Clapeyron*

$$\ln (P_1/P_2) = -\Delta H_{vap} / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

como depende de  $\Delta H_{vap}$ , cada substância tem um comportamento diferente  $\ln P = -\Delta H_{vap} / R.T + c$



conhecendo dois pontos da reta é possível calcular  $\Delta H_{vap}$ , e interpolar para qq temperatura do intervalo.

$$\ln (P_1/P_2) = -\Delta H_{vap} / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

TABLE 1. Recommended reference standards for vaporization enthalpy measurements

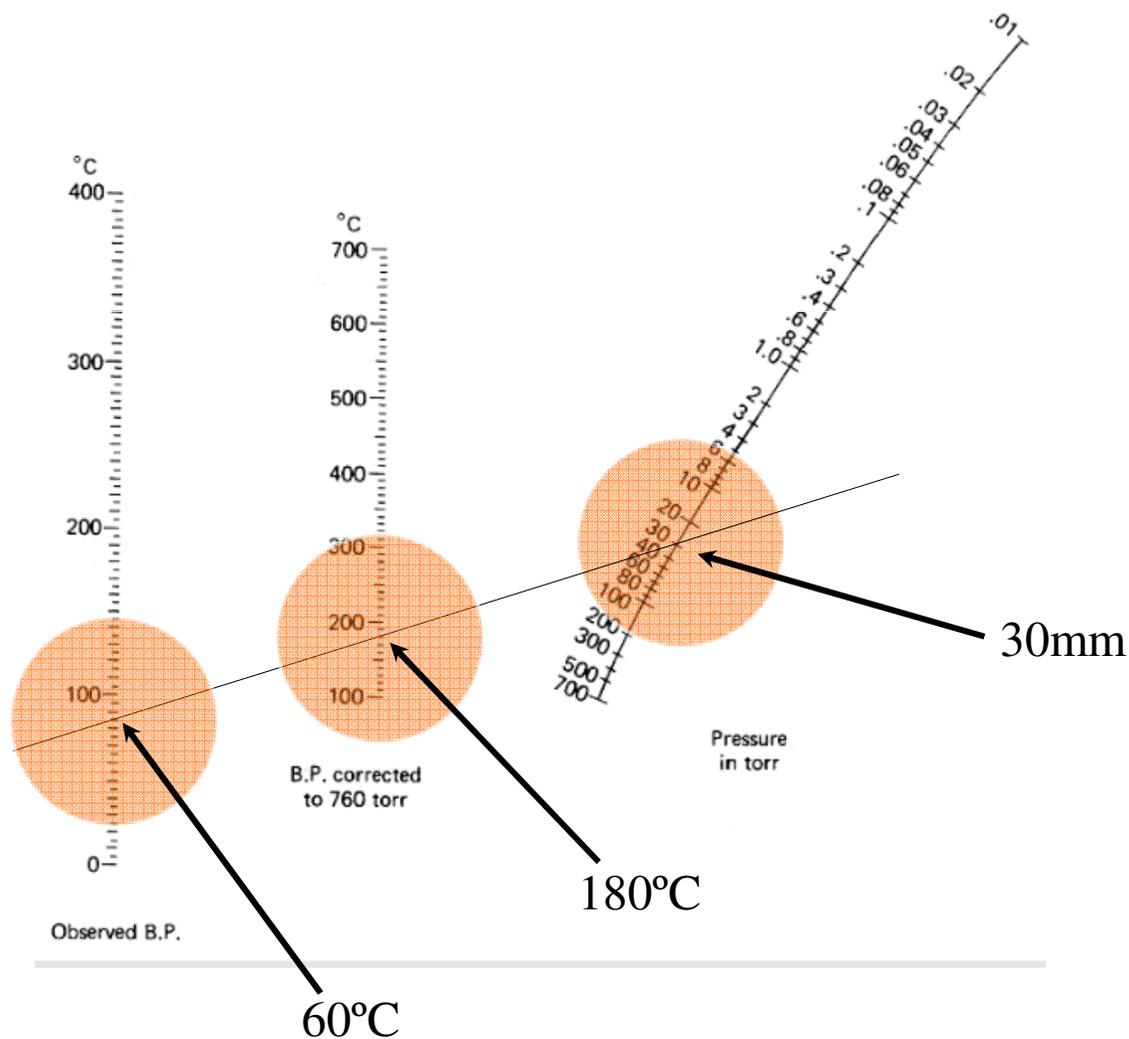
Substance	T/K range	Vapor pressure range/Pa	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (298.15 K) kJ mol <sup>-1</sup>	Classification	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-propanol <sup>a,d</sup>	333–378	20 E+3–135 E+3	47.45±0.1	Primary
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentane <sup>b,d</sup>	269–315	2.0 E+4–1.2 E+5	26.42±0.1	Primary
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	hexafluorobenzene <sup>a,d</sup>	290–377	7.5 E+3–2.1 E+5	35.71±0.07	Primary
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzene <sup>a,c,d</sup>	286–383	7.0 E+3–2.3 E+5	33.83±0.07	Primary
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexane <sup>b,d</sup>	286–343	1.2 E+4–1.0 E+5	31.52±0.13	Primary
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptane <sup>b,d</sup>	299–372	6.4 E+3–1.0 E+5	36.57±0.15	Primary
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	octane <sup>b,d</sup>	326–400	7.7 E+3–1.0 E+5	41.56±0.17	Primary
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	nonane <sup>b,d</sup>	344–425	6.4 E+3–1.0 E+5	46.55±0.19	Primary
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	naphthalene <sup>d</sup>	353–434	1.0 E+3–2.3 E+4	55.65±2.8	Secondary
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	decane <sup>b,d</sup>	268–348	1.7 E+1–3.2 E+3	51.42±0.21	Primary
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	undecane <sup>b,d</sup>	294–382	4.1 E+1–6.4 E+3	56.58±0.57	Primary
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	dodecane <sup>b,d</sup>	313–403	5.8 E+1–7.3 E+3	61.52±0.62	Primary
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	tridecane <sup>b,d</sup>	323–402	4.7 E+1–3.7 E+3	66.68±0.67	Primary
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	tetradecane <sup>b,d</sup>	344–422	7.6 E+1–4.4 E+3	71.73±0.72	Primary
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	hexadecane <sup>b,d</sup>	364–452	5.5 E+1–4.7 E+3	81.35±0.81	Primary
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	octadecane <sup>b,d</sup>	312–590	1.0 E–1–1.0 E+5	91.44±1.83	Primary
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	eicosane <sup>b,d</sup>	344–380	4.1 E–1–9.1 E+0	101.81±2.0	Primary
H <sub>2</sub> O	water <sup>d</sup>	273–373	6.1 E+1–1.0 E+5	43.99±0.07	Primary

<sup>a</sup>Reference 12.<sup>b</sup>Reference 13.<sup>c</sup>Cancer suspect agent.<sup>d</sup>Reference 5.

*as entalpias dos sólidos foram obtidas por cálculo (são teóricos a 25°C)*

alguns  $\Delta_{\text{vap}}H$ : note que dois fatores importantes são interações intermoleculares e peso molecular! voce vai destilar anilina!

# uso do nomógrafo para estimativas de Pressão de Vapor-Temperatura de Ebulição



como funciona?  
trace uma reta passando pelo *p.e.* a 760mm (escala do meio) e a pressão onde se deseja saber o *p.e.* (curva à direita):  
esta reta marca na escala da esquerda o *p.e.* desejado!

como pode se a equação  $\ln(P_1/P_2) = -\Delta_{vap}H / R (1/T_2 - 1/T_1)$  necessita de  $\Delta_{vap}H$ ?

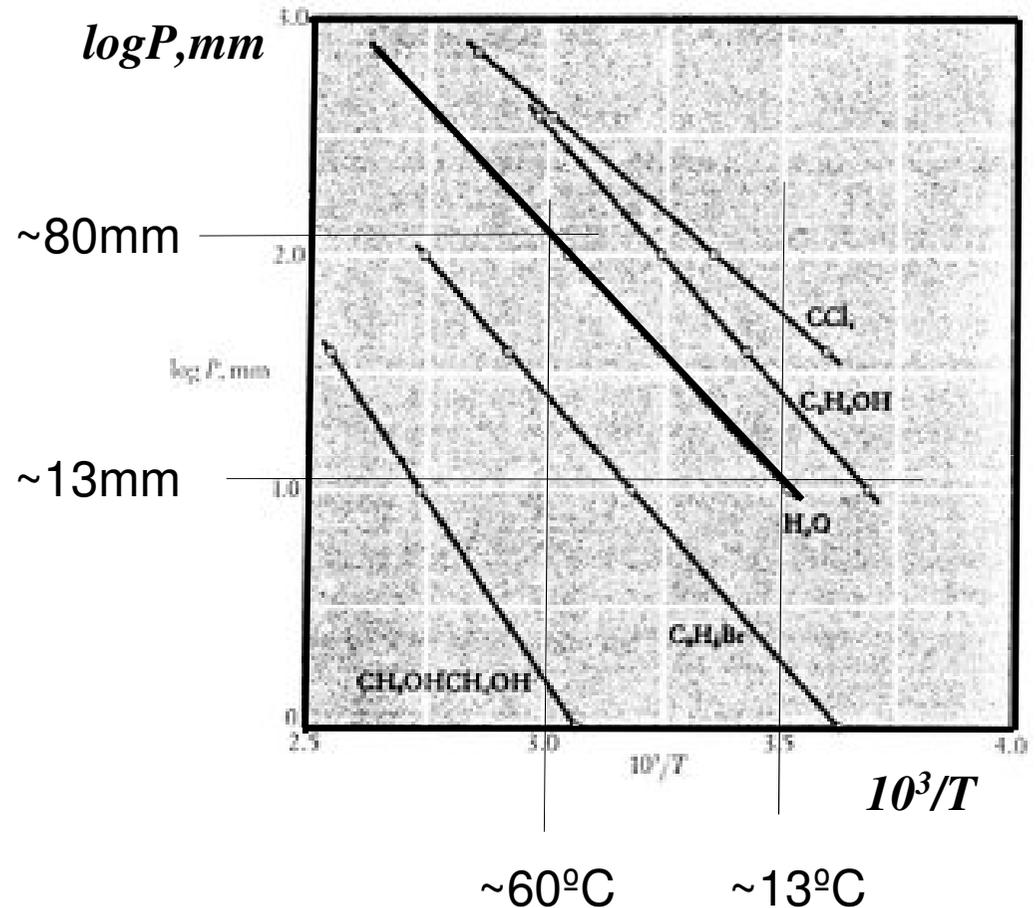
como funciona?

na verdade um nomógrafo é um procedimento geométrico usado aqui para fazer uma *regra de três*:

a curva à direita e as distâncias embutem um  $\Delta_{\text{vap}}H$  médio para todos os líquidos (as retas teriam todas a mesma inclinação)!

**CUIDADO: os erros podem ser muito grandes!**

Substance	$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (298.15 K) $\text{kJ mol}^{-1}$
1-propanol <sup>a,d</sup>	$47.45 \pm 0.1$
pentane <sup>b,d</sup>	$26.42 \pm 0.1$
hexafluorobenzene <sup>a,d</sup>	$35.71 \pm 0.07$
benzene <sup>a,c,d</sup>	$33.83 \pm 0.07$
hexane <sup>b,d</sup>	$31.52 \pm 0.13$
heptane <sup>b,d</sup>	$36.57 \pm 0.15$
octane <sup>b,d</sup>	$41.56 \pm 0.17$
nonane <sup>b,d</sup>	$46.55 \pm 0.19$
naphthalene <sup>d</sup>	$55.65 \pm 2.8$
decane <sup>b,d</sup>	$51.42 \pm 0.21$
undecane <sup>b,d</sup>	$56.58 \pm 0.57$
dodecane <sup>b,d</sup>	$61.52 \pm 0.62$
tridecane <sup>b,d</sup>	$66.68 \pm 0.67$
tetradecane <sup>b,d</sup>	$71.73 \pm 0.72$
hexadecane <sup>b,d</sup>	$81.35 \pm 0.81$
octadecane <sup>b,d</sup>	$91.44 \pm 1.83$
eicosane <sup>b,d</sup>	$101.81 \pm 2.0$
water <sup>d</sup>	$43.99 \pm 0.07$



# considerações importantes

voce vai fazer uma destilação com o sistema fechado!!! dentro dele a temperatura varia do *p.e.* à da água refrigerante e a pressão é menor que a ambiente!!!! **USE SEMPRE OS ÓCULOS DE SEGURANÇA**

definição de explosão: variação brusca da pressão!! cuide para sempre abrir o sistema à pressão ambiente **gradualmente, olhando o manômetro!** o ideal é usar anteparos de policarbonato ou fazer dentro das capelas protegidas por policarbonato.

hipótese: acaba a energia elétrica e o sistema deve ser aberto (vai elevar a pressão a ~700mm)

todo o material de vidro cujo interior está a uma pressão menor que a ambiente sofre a pressão desta diferença em todos os seus pontos: não use materiais não planejados para este fim como erlenmeyers, balões de fundo chato, etc (vidro com ângulos muito agudos apresenta tensões que facilitam a quebra)

**vapor de Hg é muito tóxico!**

sobre bombas de vácuo: [http://www.gastmfg.com/vphb/vphb\\_s4.pdf](http://www.gastmfg.com/vphb/vphb_s4.pdf)

não reutilize pedras de ebulição (elas totalmente embebidas do líquido anterior e não funcionam mais)

use o bom senso sempre, aqui muito mais!

# Destilação a vácuo

**Destilar 25mL de anilina impura e medir índice de refração\***

**é muito importante ter calma e raciocinar antes de agir!**

**2 turmas: uma hoje e outra amanhã!**

\* Interessante notar que a variação do índice de refração é pequena mas os produtos de oxidação das aminas aromáticas são muito coloridos ( $\epsilon$  bastante grande); experimente avaliar a cor antes e depois da purificação, pelo seu olho ou usando o seu celular (fotografe a cor e use um aplicativo que compara intensidades de cor).