

20.12.23.

25 група

Процеси випарювання та упарювання.

Лабораторна робота

Перегонка органічної речовини при атмосферному тиску

Мета роботи: провести очистку органічної речовини методом простої перегонки при атмосферному тиску, визначити її температуру кипіння.

Перегонка (дистиляція) являє собою процес, при якому рідину, що переганяють, нагріванням переводять у пароподібний стан; пара, що утворилася, конденсується в холодильнику, і чистий дистилят надходить далі у приймач.

Методом перегонки можна:

- розділити суміш рідин з різними температурами кипіння,
- відокремити рідку речовину від розчинених у ній твердих або смолоподібних домішок,
- відігнати леткий розчинник від цільової речовини.

У результаті випаровування над рідиною встановлюється певний тиск пари і рівновага між парою і рідиною. При підвищенні температури пружність пари над рідиною зростає, а коли тиск пари стає рівним зовнішньому тиску, рідина закипає.

В разі використання перегонки для **розділення суміші** рідин, таке розділення можливе в тому випадку, коли склад пари, що утворюється при перегонці, відрізняється від складу рідкої фази. Пара, що конденсується в холодильнику і стікає в приймач, збагачується більш летким (низькокиплячим) компонентом, а менш леткий компонент (висококиплячий) залишається в невідігнаній рідині. Повторними перегонками можна повністю розділити суміш.

За ходом перегонки спостерігають по показам термометра, що омивається парами переганяємої речовини. Визначення температури кипіння кожної з речовин, що переганяються, служить основним способом ідентифікації речовини при її виділенні і очистці методом перегонки.

Цей метод можна застосовувати за умови термічної стійкості речовин, що переганяються, тобто речовини не повинна розкладатися в процесі перегонки. При атмосферному тиску перегонку виконують для термічно стійких рідких речовин з $T_{\text{кип}}$ від 40 до 180 °С. При більш високій температурі, як правило, багато органічних речовин частково розкладаються.

Залежно від властивостей речовин, перегонку проводять за різних умов:

- при атмосферному тиску,
- у вакуумі,
- з водяною парою.

Виходячи з відмінностей про температури кипіння компонентів суміші, застосовують просту (**прямоточну**) або фракційну (**протиточну**) перегонку, як при

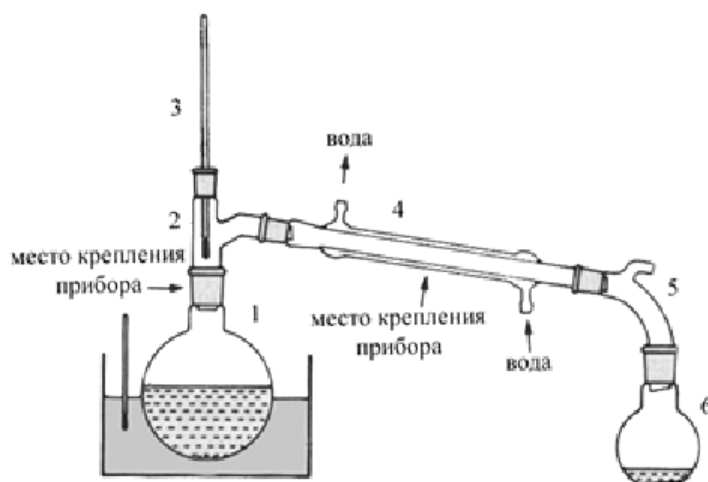
атмосферному тиску, так і у вакуумі. При простій перегонці пари киплячої рідини з перегонної колби надходять у холодильник, де перетворюються на конденсат. У цьому процесі пара і конденсат переміщуються в одному напрямку, тому таку перегонку називають **прямотною**. Розділення суміші рідин може проходити тільки на стадії випаровування.

Процес, за якого частина конденсованої пари повертається назад у колбу для перегонки або стікає у вигляді *флегми* назустріч висхідній парі, тобто багаторазово повторюються випаровування і конденсація, називається **протиточною** перегонкою. До неї відносять фракційну (дрібну) перегонку і ректифікацію.

Проста перегонка при атмосферному тиску

Проста перегонка широко застосовується для розділення органічних рідких речовин, що значно відрізняються по своїй летючості, наприклад, для відгонки органічного розчинника від нелеткого залишку або розділення суміші рідких речовин, що сильно відрізняються одна від одної за своїми температурами кипіння. Задовільне розділення можливо за умови, що різниця в температурах кипіння переганяємих рідин становить не менше 80°C. При меншій різниці необхідно застосовувати дефлегматори.

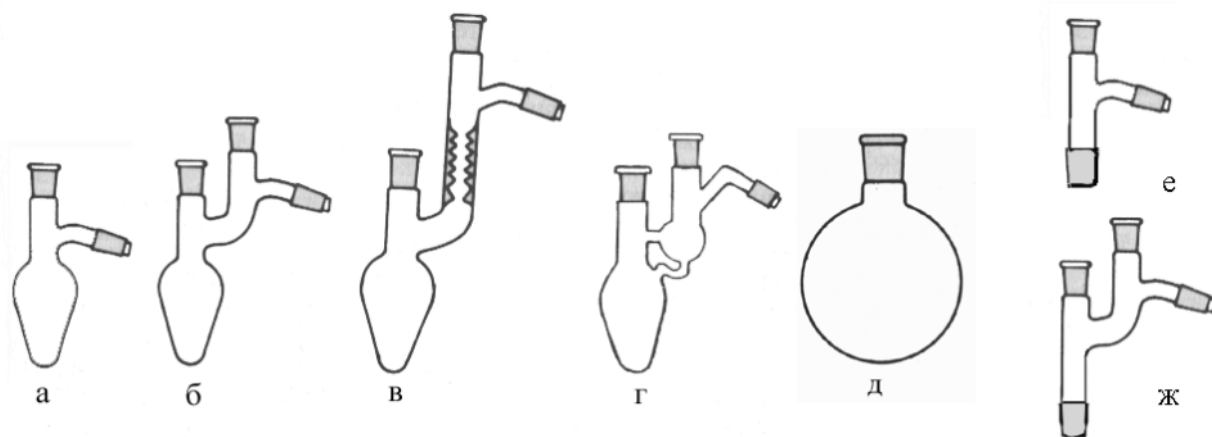
На мал. 1 представлений прилад для простої перегонки, що складається з перегонної колби, насадки В'юрца, обладнаної термометром, холодильника, алонжу і приймача.



Мал. 2.1. Установка для простої перегонки

1 - перегонна колба, 2 - насадка В'юрца, 3, 7 - термометри, 4 - холодильник Лібіха, 5 - алонж, 6 - круглодонна колба, 8 - баня.

Колби для перегонки. В якості перегонної колби можна використовувати колби В'юрца, колби Кляйзена або будь-які круглодонні колби на шліфі з насадкою В'юрца або насадкою Кляйзена (мал. 2).



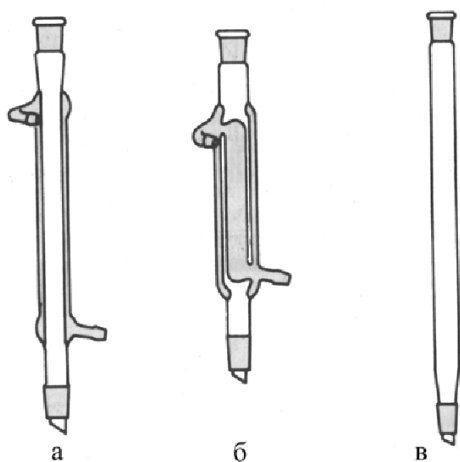
Мал. 2. Колби і насадки для перегонки.

а - грушеподібна колба В'юрца, *б* - колба Кляйзена, *в* - колба Кляйзена з колонкою Вігру, *г* - колба Арбузова, *д* - круглодонна колба, *е* - насадка В'юрца, *ж* - насадка Кляйзена.

Для перегонки низко киплячих рідин беруть колбу з високо припаяною трубкою для відведення парів, а в разі високо киплячих речовин - з низько припаяною. Великі обсяги рідини звичайно переганяють в круглодонних колбах, а зразки об'ємом до 50 мл - в грушовидних, щоб уникнути перегріву. Перегонну колбу потрібно заповнювати не більше ніж на 2/3 об'єму, так як рідини при нагріванні розширюються, їх обсяг збільшується і можливе перекидання неочищеної речовини в приймач.

Холодильники. При зборі установки для перегонки застосовують прямий (нисхідний) холодильник (мал. 3), з якого конденсат не повертається назад в перегонну колбу, а направляється в приймач. Низхідний холодильник служить для конденсації парів рідини і відведення її через алонж у приймач. Розмір холодильника обирають залежно від швидкості перегонки, кількості рідини, що переганяється, і її температури кипіння. Охолодження проточною водою застосовують для рідин з $T_{\text{кип}} < 120^\circ\text{C}$. Непроточною водою в оболонці холодильника або в холодильнику без води охолоджують рідини, $T_{\text{кип}}$ яких від 120 до 150°C . У разі перегонки речовин при температурі 150°C і вище використовують повітряні холодильники, що представляють собою звичайну скляну трубку діаметром 12-16 мм (мал. 3, в). Довжина холодильника має бути тим більшою, чим нижча $T_{\text{кип}}$ рідини. Для низко киплячих рідин більш ефективні холодильники з подвійною сорочкою охолодження (мал. 3, б). Щоб уникнути втрати речовин при перегонці малих кількостей, не слід використовувати дуже довгі холодильники.

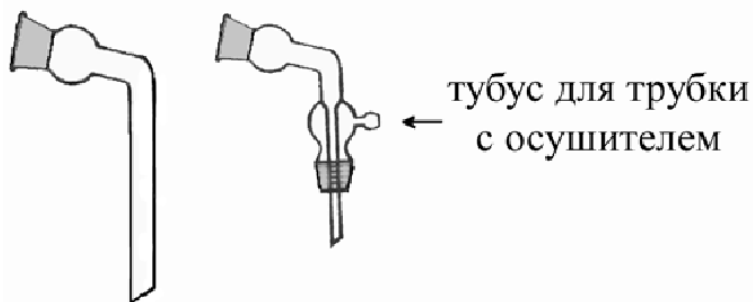
Довжина холодильника повинна бути такою, щоб була забезпечена повна конденсація пари.



Мал. 2.3. Нисхідні холодильники

а - холодильник Лібіха, *б* - з подвійною сорочкою охолодження (холодильник Девіса), *в* - повітряний холодильник.

Алонжі. Холодильник і приймач для збору дистилату з'єднують за допомогою алонжів (мал. 4). Алонж необхідний для забезпечення контакту з атмосферою внутрішнього простору приладу (всі інші частини установки повинні бути з'єднані герметично). Не можна нагрівати замкнуту систему, так як через підвищення тиску парів всередині приладу може статися вибух. Якщо переганяють гігроскопічну речовину або таку, що чутлива (розкладається) до вологості повітря, то застосовується алонж на шліфі, забезпечений тубусом, до якого приєднують трубку з осушувачем (наприклад, з безводним хлоридом кальцію – хлоркальцієва трубка).



Мал. 4 . Алонжі

Приймачі. В якості приймачів застосовують плоскодонні, круглодонні або конічні колби. Якщо в процесі перегонки необхідно вимірювати об'єм дистилату, то в якості приймача можна використовувати мірний циліндр. Приймач, призначений для збору легко летких рідин, зазвичай поміщають в баню з льодом.

Техніка експерименту. Після підбору і просушки устаткування, складають установку як показано на мал. 1: перегонну колбу (1) закріплюють у штативі, до неї приєднують насадку В'юрца (2). До бічної трубки насадки приєднують холодильник (4). Для контролю за температурою парів рідини, що переганяється, у горловину колби поміщають термометр (3). Термометр (3) повинен бути встановлений таким чином, щоб верхній край ртутної кульки розташовувався на 0,5 см нижче нижнього краю отвору відповідної трубки в шийці насадки В'юрца, щоб він повністю омивався парами речовини, що переганяється. Холодильник через алонж (5) з'єднують із приймачем (6).

Після того як усі частини щільно з'єднані одна з одною, виймають термометр і в горловину перегонної колби вставляють лійку, нижній кінець якої має знаходитися нижче бічного відводу насадки В'юрца (2). Через лійку у колбу (1) наливають рідину, що переганяється, і знову встановлюють термометр. Для нагрівання використовують як джерело тепла рідинну баню (8) (водяну, масляну, металеву) для рівномірного нагріву і, щоб уникнути перегріву. Вибір нагрівального приладу залежить від температури кипіння рідини, що переганяється, її горючості і вибухонебезпечності. Для спостереження за температурою в бані використовують термометр (7), занурений у теплоносій. Температура в бані не повинна перевищувати температуру кипіння речовини, що переганяється більше ніж на 25-30°C.

За ходом перегонки слідкують, визначаючи покази на термометрі (3). Покази не будуть зростати до того часу поки рідина не закипить, і пара не підніметься до рівня ртутної кульки термометра. При цьому відбувається швидкий підйом ртутного стовпчика термометра. На ртутній кульці термометра пара повинна конденсуватися і конденсат краплями стікати в колбу. Коли температура досягне постійних значень, фіксують її як нижню межу $T_{\text{кип}}$ даної речовини і починають збір основної фракції в приймачі (6). При правильній техніці перегонки основна фракція переганяється в інтервалі 1-2°C.

Слід суворо стежити за тим, щоб внутрішній простір приладів, не призначених для роботи при зниженому тиску, завжди був зв'язаний з атмосферою.

Важливий вплив на характер кипіння рідини має розчинене в ній повітря. Ще близько 200 років тому фізик де Люк висловив припущення, що кипіння рідини відбувається тому, що бульбашки пари утворюються навколо найдрібніших бульбашок повітря, розчиненого в рідині. Якщо ці бульбашки видалити тим чи іншим шляхом, то воду можна нагріти до 130°C при звичайному тиску і вона не закипить, а якщо кипіння і почнеться, то буде супроводжуватися сильними поштовхами.

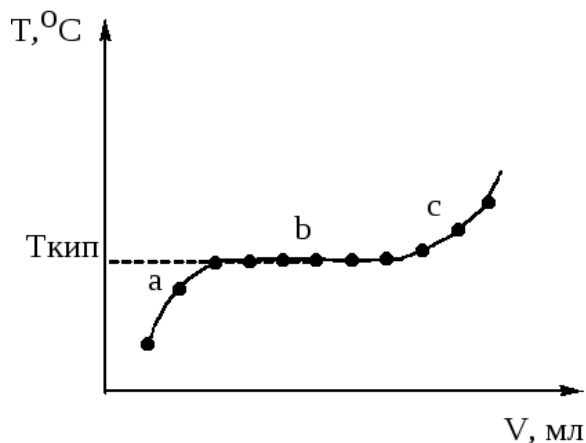
Для запобігання перегріву і пов'язаних з ним затримки кипіння і поштовхів в рідину перед перегонкою вносять шматочки пористого твердого матеріалу (цегли, неглазурованої порцеляни, пемзи) розміром з сірникову головку, або запаяні капіляри отвором направлені в рідину. У поверхні цих матеріалів починається утворення бульбашок пари, і кипіння буде відбуватися рівномірно при відповідній температурі. Це пояснюється тим, що на поверхні пористих тіл знаходиться повітря.

Такі матеріали, що вводяться для полегшення кипіння, називають «кипілки». Їх можна використовувати тільки один раз. Якщо перегонка преривається і вміст колби охолоджується, пори «кипілок» заповнюються рідиною. «Кипілки» стають неактивними і повинні бути замінені новими. Якщо ви забули на початку перегонки кинути в колбу «кипілки», то помилку можна виправити: зупинити нагрівання і тільки після того, як рідина охолоне не менш ніж на 10°C нижче температури кипіння речовини, що переганяється кинути «кипілки». При додаванні «кипілок» в гарячу рідину може статися бурхливе скипання, яке може супроводжуватися викидом рідини з колби.

Перегонку ведуть з такою швидкістю, щоб протягом секунди в приймач потрапляло не більше 1-2 крапель дистилляту. Практично чистими речовинами вважають речовини, що переганяються в інтервалі 1-2 °C. Якщо рідина містить невелику кількість легколетких домішок, то вони передують основній фракції у вигляді так званого передгону. Передгон збирають в окремий приймач до тих пір, поки не встановиться постійна температура кипіння, а краплі дистилляту стануть прозорими. Якщо температура перегонки піднімається задовго до її кінця, незважаючи на

збережену постійну швидкість падіння крапель в приймач, то слід ще раз змінити приймач і зібрати так звану хвостову фракцію.

Якщо в процесі перегонки збирати всі фракції дистиляту в мірний циліндр, записуючи значення температури через рівні об'єми відігнаної рідини, то за результатами таких вимірювань можна побудувати криву перегонки, зображену на мал. 5. На графіку відрізок *a* відповідає *предгону*, відрізок *b* - *основній фракції*, відрізок *c* - *хвостовій фракції*. Якщо відрізок *b* продовжити до осі ординат, точка перетину буде відповідати температурі кипіння рідини.



Не можна посилювати нагрівання до кінця перегонки, а навпаки, слід навіть трохи послабити його, щоб запобігти розжарюванню стінок колби і перегріву парів. Надмірне нагрівання при перегонці і посилене нагрівання в кінці перегонки часто призводять до того, що навіть чиста речовина переганяється в інтервалі декількох градусів.

Перегонку не можна проводити досуха, так як краплі конденсату, попадаючи на сухе розпечене скло колби, можуть викликати її розтріскування. Процес припиняють, коли в перегонній колбі залишиться 1-2% від загального об'єму переганяємої рідини, інакше колба може лопнути або її буде важко відмити від смолистого залишку.

Температура кипіння

Температура кипіння — це температура, при якій відбувається перехід речовини з рідкого агрегатного стану в газоподібний.

У процесі випаровування рідин встановлюється рівновага між рідиною і паром. Величина тиску пари над рідиною визначається температурою і природою рідини. У той момент, коли тиск пари стає рівним зовнішньому тиску, рідина закипає.

Температура, при якій тиск пари рідини стає рівним зовнішньому, називається *температурою кипіння*.

Для багатьох органічних речовин температура кипіння є встановленою і вказується в довідниках. Температура кипіння, на відміну від температури плавлення, сильно залежить від зовнішнього тиску, тому є необхідним вказувати тиск, при якому проводилось вимірювання. Якщо тиск не вказано, це означає, що температура кипіння виміряна при тиску 760 мм рт. ст. Таку $T_{\text{кип}}$, що виміряна в звичайних умовах (при тиску 760 мм рт. ст.) називають *нормальною*.

За існуючим стандартом температуру кипіння визначають як інтервал між початковою і кінцевою температурами кипіння при нормальному тиску (760 мм рт.ст., або 1013 кПа). При цьому початковою температурою кипіння вважають температуру, при якій в приймач переганяють перші п'ять крапель рідини, а кінцевою - температуру, при якій в приймач переходить 95% рідини.

Величина температури кипіння речовини в значній мірі залежить від розмірів її молекул і вкладу міжмолекулярних взаємодій. Так, для нормальних алканів (C4 - C12) характерне зростання температури кипіння на 20-30 °С для кожного наступного члена гомологічного ряду. Посилення міжмолекулярних взаємодій (при однаковій кількості атомів вуглецю) в ряду:



призводить до зростання температур кипіння в тій же послідовності. Суттєве зростання температури кипіння речовини спостерігається в разі утворення міжмолекулярних водневих зв'язків (в спиртах, амінах, карбонових кислотах і т. п.).

Вплив забруднень на температуру кипіння сильно залежить від характеру домішок. Так, значний вплив мають залишкові кількості легко леткого розчинника. Навпаки, домішка речовини з тією ж самою температурою кипіння може взагалі не змінювати температури кипіння. Як правило, домішки в незначних кількостях виявляються для температури кипіння набагато менш суттєвими, ніж для температури плавлення. Тому $T_{\text{кип}}$ не можна використовувати для судження про чистоту речовини.

Техніка експерименту. Для точного визначення температури кипіння використовують прилади - *ебуліометри*. Принцип дії ебуліометра заснований на тому, що досліджувана речовина нагрівається із зворотним холодильником до кипіння і вимірюється температура парів, що конденсуються на спеціальній поверхні. За відповідної конструкції виключаються теплові втрати і перегрів пари. Проте для роботи з такими приладами зазвичай необхідні великі кількості речовини (від декількох мл до десятків мл).

Якщо є достатня кількість рідини (≥ 10 мл), то температуру кипіння можна визначити провівши перегонку по кривій кипіння (в координатах: температура – об'єм дистиляту). При цьому слід звернути увагу на те, щоб ртутний резервуар термометра повністю омивався парами, був змочений сконденсованою рідиною і не був занурений занадто глибоко в перегрітий пар.

При роботі з малими кількостями речовини використовують мікрометод визначення температури кипіння по Сиволобова (мал.6).



Мал.6 Прилад для вимірювання

$T_{\text{кип}}$ за методом Сиволобова

Краплю рідини поміщують у запаяну з одного кінця тонкостінну скляну трубку діаметром 2,5—3 мм. У трубку відкритим кінцем опускають капіляр, запаяний у верхній частині на відстані 1 см від відкритого кінця. Прикріплюють трубку до термометра (мал. 6) і нагрівають у приладі для визначення температури плавлення. Як тільки досліджувана рідина в капілярі нагріється до температури, трохи вищої за температуру її кипіння, з капіляра безперервним ланцюжком почнуть

виходити бульбашки. Для точного встановлення температури кипіння подальше нагрівання припиняють і відмічають ту температуру, при якій припиниться виділення бульбашок. Цей мікрометод має точність $\pm 1\text{—}2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точніше температуру кипіння можна встановити за допомогою ебуліометрів.

Експериментальна частина

Реактиви: рідина для перегонки (етанол, чотирихлористий вуглець, етилацетат – за вказівкою викладача).

Прилади та матеріали: конічна лійка, круглодонна колба (100 мл), насадка Вюрца, термометр, нисхідний холодильник Лібіха з резиновими шлангами, алонж, колба-приймач (3 шт.), нагрівальний пристрій, водяна баня, «кипілки».

Завдання. У ході виконання простої перегонки визначити температуру кипіння отриманої рідини, порівняти значення $T_{\text{кип}}$ з довідковими даними, визначити, яка рідина піддавалась перегонці.

Хід роботи

1. Отримайте у викладача завдання. Зберіть установку для перегонки, як показано на мал.1. Перед виконанням перегонки зважте рідину, що підлягає перегонці, та порожні колби-приймачі. Зробіть відповідні записи на колбах та в протоколі. Зверніть увагу на положення ртутної кульки термометра – верхній край ртутної кульки розташовують 0,5 см нижче нижнього краю отвору відвідної трубки в шийці насадки Вюрца, щоб він повністю омивався парами речовини, що переганяється.
2. За допомогою лійки внесіть до круглодонної колби рідину, що підлягає перегонці, в такій кількості, щоб вона займала не більше $2/3$ об'єму, додайте кілька «кипілок» (досить 2-3 штуки).
3. Виберіть тип холодильника (з водяною сорочкою або повітряний) залежно від температури кипіння рідини, яка переганяється. Для цього скористайтеся таблицею 1.
4. Перевірте, щоб усі шліфи установки були з'єднані герметично, а внутрішній простір приладів був зв'язаним з атмосферою через алонж. Якщо до алонжу необхідно приєднати трубку з осушувачем, перевірте, щоб речовина-осушувач в ній була розсипчастою, щоб не затрудняти повітрообмін.
5. Увімкніть нагрівальний прилад.
6. З моменту появи перших крапель дистиляту і до встановлення постійної температури кипіння зберіть предгон – легколеткі домішки, що містяться в переганяємій рідині.

7. Після встановлення постійної температури кипіння замініть приймач і збирайте основну фракцію.

Регулюючи інтенсивність нагріву (використовуючи азбестову сітку або змінюючи відстань від нагрівального приладу до перегінної колби), добийтеся того, щоб протягом секунди в приймач потрапляло не більше 1-2 крапель дистиляту. Така швидкість перегонки є оптимальною.

8. Коли в колбі залишиться менше 1/4 об'єму рідини, зменшіть нагрівання, щоб уникнути розжарювання стінок колби і перегріву парів.

Якщо температура перегонки піднялася задовго до її кінця, змініть приймач і зберіть «хвостову» фракцію.

9. Коли в колбі залишиться 1-2 мл рідини, припиніть перегонку.

10. Зважте колби-приймачі з рідиною і, по різниці з пустими приймачами, запишіть у робочий журнал маси предгону, основної фракції, «хвостової» фракції. Вкажіть межі температур їх відбору. Температуру кипіння основної фракції порівняйте з літературними даними, визначте, яка речовина переганялась.

Увага! 1. Перед початком перегонки перевіряють, чи контактує прилад з атмосферою, тому що в противному разі при нагріванні приладу може статися вибух!

2. Перевіряють чи в перегонній колбі є «кипінки».

3. Речовини не можна відганяти досуха!

Оформлення досліду

Задана речовина, її маса

№ колби-приймача	Маса пустої колби, г	Маса колби з дистилятом, г	Маса дистиляту, г	$T_{\text{кип}}$, °C
1				
2				
3				

$T_{\text{кип}}$ основної фракції експериментальна

$T_{\text{кип}}$, довідникові данні.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Який процес називають перегонкою?

2. Які вимоги до речовин, що підлягають перегонці?

3. Які типи колб для перегонки ви знаєте? В яких випадках їх використовують?

4. Чому перегонну колбу при перегонці при атмосферному тиску наповнюють не більше ніж на $2/3$?
5. Від чого залежить характер кипіння рідини? Що таке «кипільники» і для чого їх використовують?
6. За якими принципами обирають нисхідний холодильник?
- +7. Дайте визначення поняттю «температура кипіння».
8. Опишіть вимірювання температури кипіння методом перегонки.
9. Як установити температуру кипіння мікрокількостей рідини?