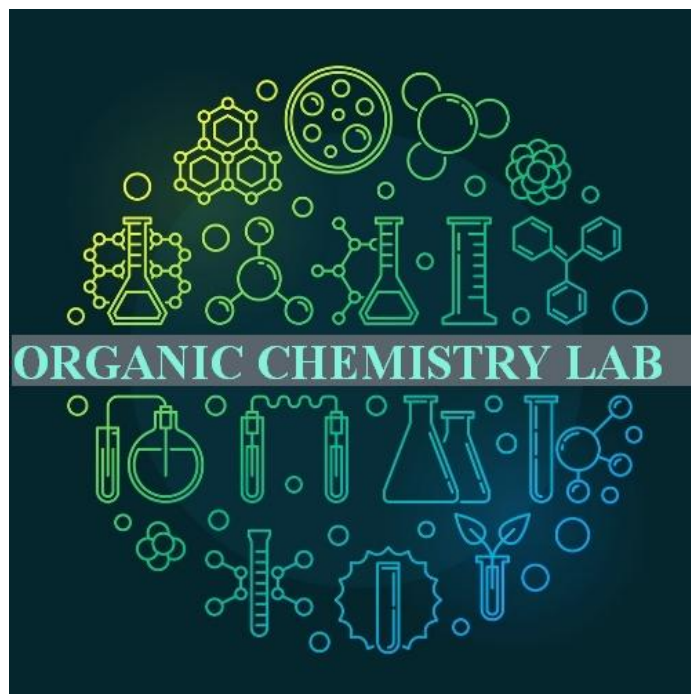


Εργαστηριακή άσκηση 7



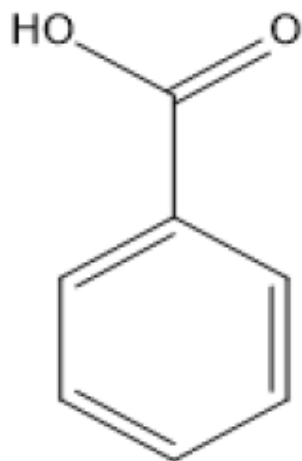
Διαχωρισμός μίγματος

Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας,
2. Θεωρητικό υπόβαθρο
3. Λυμένα παραδείγματα
4. Ασκήσεις για αναφορά

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ

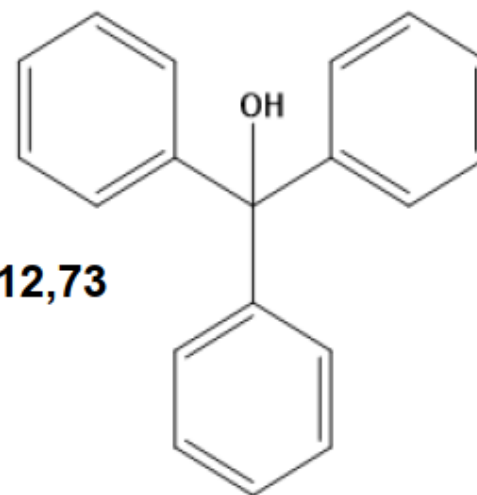
Benzoic acid



Pka 4,20

0,35 gr/ 100 ml H₂O
Σ.Τ 122,5 °C

triphenylmethanol



Pka 12,73

0,1 gr/ 100 ml H₂O
Σ.Τ 161-164 °C

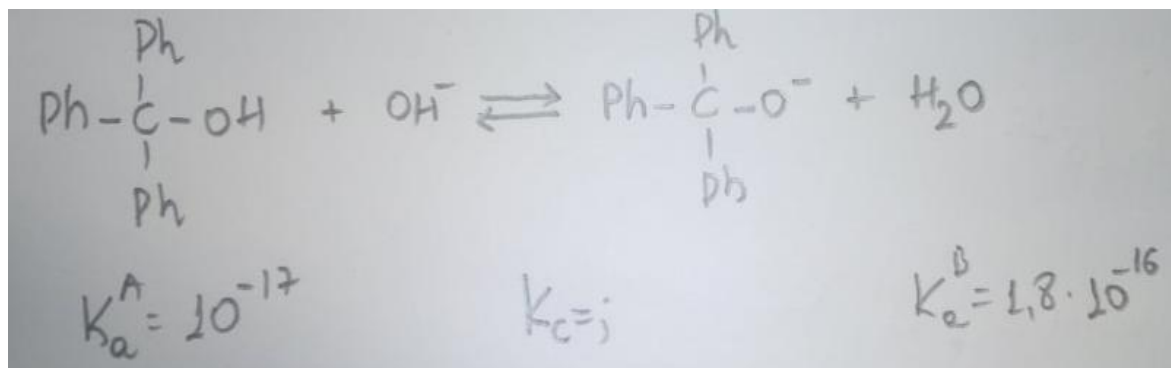
Πειραματική διαδικασία

Ζυγίζονται 4gr μείγματος των δύο στερεών σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml.

Σε 20 mL διαλύματος NaOH 10w/v προστίθενται 10 mL H₂O. Το προκύπτον διάλυμα το μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσεως μαζί με μαγνητάκι. Το μίγμα αναδεύεται για 5 λεπτά

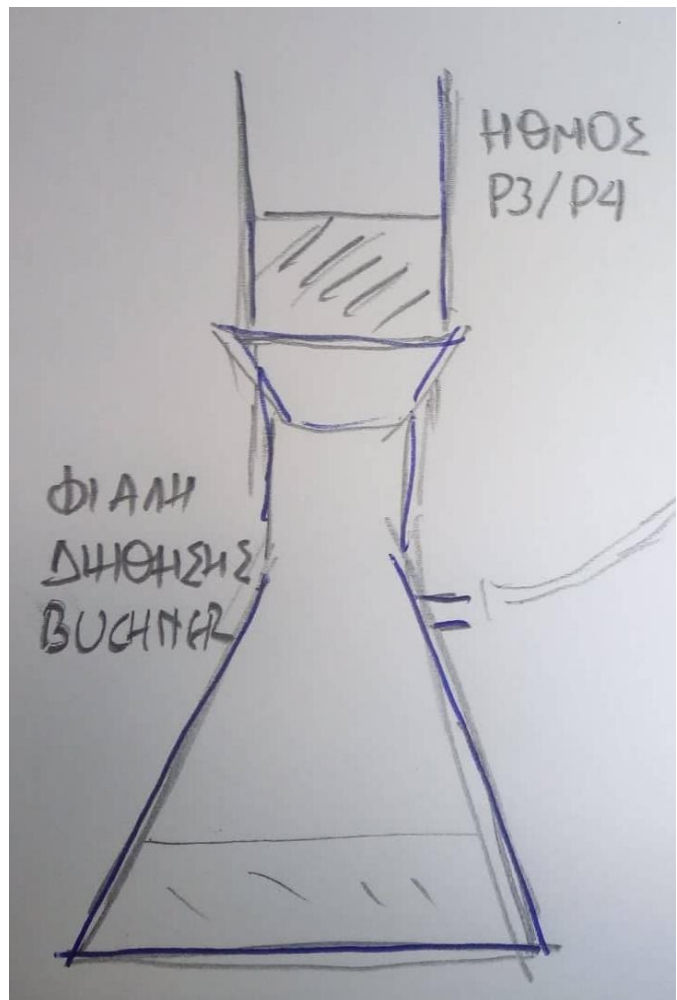
Με το NaOH αντιδράει μόνο το PhCOOH.

Είτε γίνει προσθήκη NaHCO₃ είτε NaOH η αντίδραση γίνεται μόνο με το βενζοϊκό οξύ. Η αλκοόλη δεν αντιδρά ούτε και με το NaOH που είναι ισχυρότερη βάση



Πειραματική διαδικασία

Το μίγμα φιλτράρεται από ηθμό P3/P4. Η Ph_3COH παραμένει στον ηθμό ως στερεό.



Στο διήθημα έχουμε πλέον υδατικό διάλυμα $\text{PhCOONa}_{(aq)}$ ενώ στον ηθμό παρέμεινε η στερεή Ph_3COH .

Το στερεό εκπλένεται αρκετές φορές με H_2O ώστε τυχόν εναπομείναν PhCOONa να περάσει στο διήθημα.

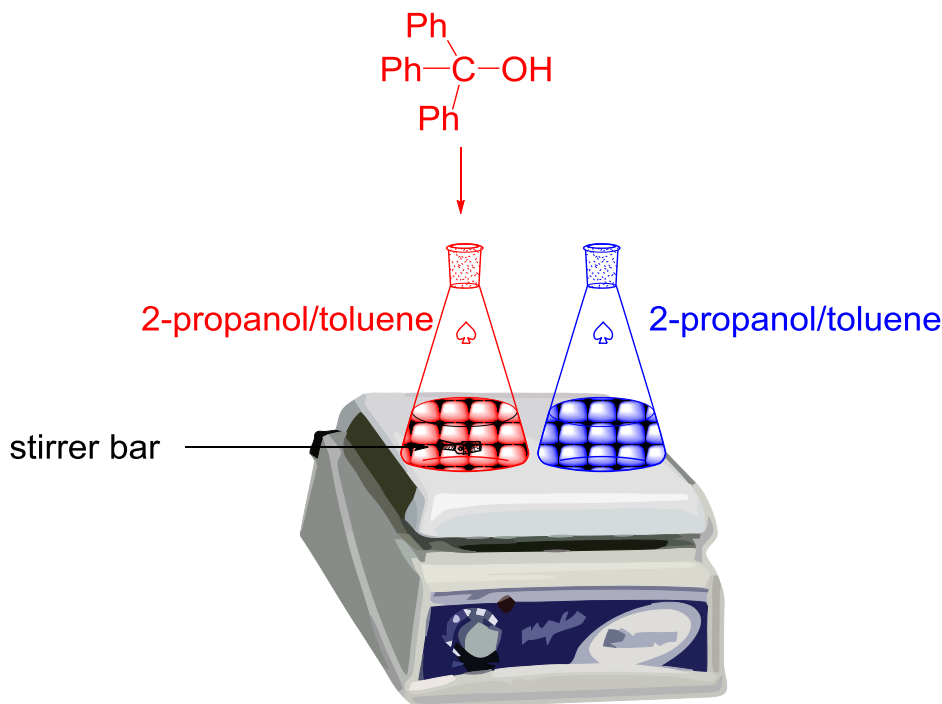
Αφού επιτυγχάνεται ο αρχικός διαχωρισμός, το διήθημα που περιέχει το PhCOONa και η στερεή (αλλά ακάθαρτη) Ph_3COH που παραμένει στον ηθμό πρέπει να επεξεργαστούν παράλληλα και να παραδοθούν καθαρά

Το στερεό στον ηθμό εκπλένεται 3 φορές με κρύο πετρελαϊκό αιθέρα. Αφήνεται λίγα υπό κενό λεπτά ώστε να ξηρανθεί.

Στην συνέχεια γίνεται ανακρυστάλλωση (διαλύτης ανακρυστάλλωσης: 2-προπανόλη/τολουόλιο σε αναλογία 3:1).

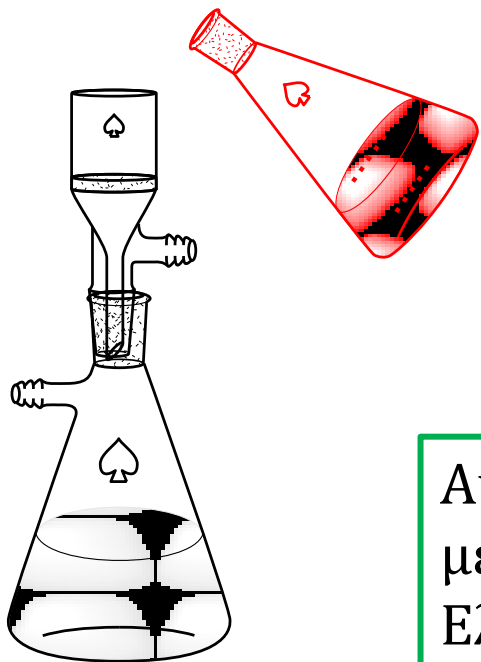
Χρησιμοποιούνται **2 50άρες κωνικές φιάλες**.

Στην πρώτη προστίθεται το στερεό μαζί με μαγνητάκι και **10 ml διαλύτη (2-προπανόλη/τολουόλιο 3:1)**.



Στην δεύτερη (ρεζέρβα) **10 ml διαλύτη** (προσθέτουμε γρήγορα με πιπέτα αν χρειαστεί).
Αν με την θέρμανση διαλυθεί αμέσως το ίζημα αφήνουμε το διαλύτη να βράσει, το διάλυμα θα γίνει κορεσμένο και θα πέσει πάλι ίζημα.

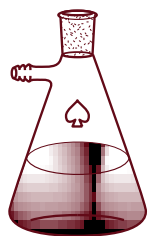
Ακολουθεί ψύξη. Πρώτα με βρεγμένο χαρτί, μετά με υδατόλουτρο και τέλος με παγόλουτρο. Σκόπος είναι να πέσει ίζημα με κρυστάλλους μεσαίου μεγέθους.



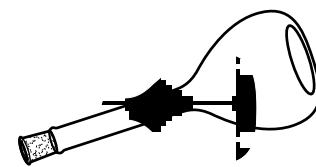
Ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Το στερεό πάνω στο χωνί εκπλένεται με πετρελαϊκό αιθέρα ώστε να απομακρυνθεί το τολουόλιο (**το διήθημα αποχύνεται στα οργανικά απόβλητα**). Το στερεό παραμένει 5 λεπτά για ξήρανση στο κενό.

Ακολουθεί ξήρανση στον φούρνο 2 φορές (απόκλιση μεταξύ πρώτης και δεύτερης ξήρανσης $<0.05\text{gr}$). Ελέγχεται το σημείο τήξεως και τέλος, **παραδίδεται η στερεή Ph_3COH σε φάκελο με όνομα ομάδας/θέση εργασίας/ημερομηνία.**

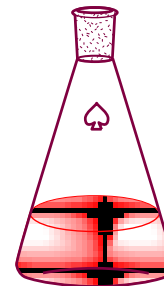
Στο διήθημα που περιέχει το βενζοϊκό νάτριο προστίθενται
15 ml $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 20% w/v.



$\text{PhCOONa}_{(\text{aq})}$



HCl (20% w/v)



$\text{PhCOONa}_{(\text{aq})}$

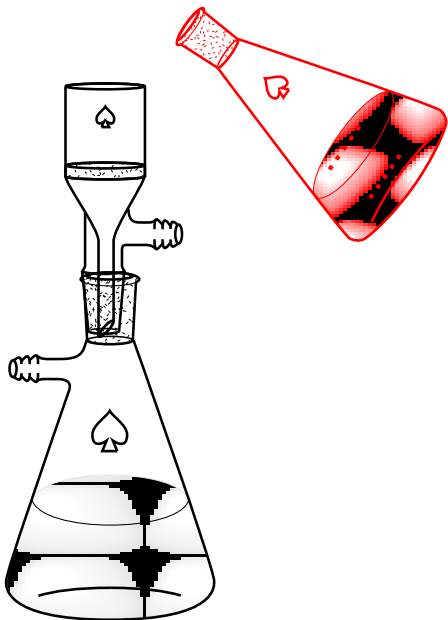
Στην κωνική λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



το PhCOOH δεν διαλύεται στο νερό και καθιζάνει ως ίζημα.

Ελέγχεται η οξύτητα. Πρέπει $\text{pH} = 2$.

Ψύχεται η κωνική που περιέχει το ίζημα PhCOOH , με
υδατόλουτρο και έπειτα με παγόλουτρο.



Ακολουθεί διήθηση.

Το λευκό στερό PhCOOH παραμένει στον ηθμό. Εκπλένεται πολλές φορές με συνολικά 10 mL κρύου H_2O .

Το διήθημα τοποθετείται στα υδατικά απόβλητα και καθαρίζεται η κωνική για το επόμενο βήμα....

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

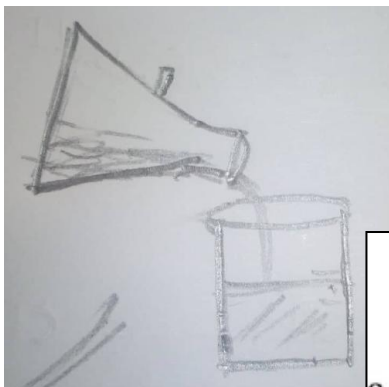
Σε 10 ml NaOH 10% w/v προστίθενται άλλα 10 νερό

Αυτά προστίθενται σε δύο δόσεις (10 + 10) πάνω στον ηθμό, χωρίς κενό με ανάδευση ώστε να επαναδιαλυτοποιηθεί το βενζοϊκό οξύ ξανά ως βενζοϊκό νάτριο και να περάσει έτσι στο διήθημα



Πειραματική διαδικασία

Ανάκτηση και καθαρισμός PhCOOH



Το διήθημα της χημικής ανακρυστάλλωσης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και οξινίζεται ξανά με 10 ml HCl 20% w/v



a carboxylate ion
soluble in aqueous
solution

$pK_a = -7$

a carboxylic acid
($pK_a = 4$) precipitates
from aqueous solution

Έλεγχος οξύτητας

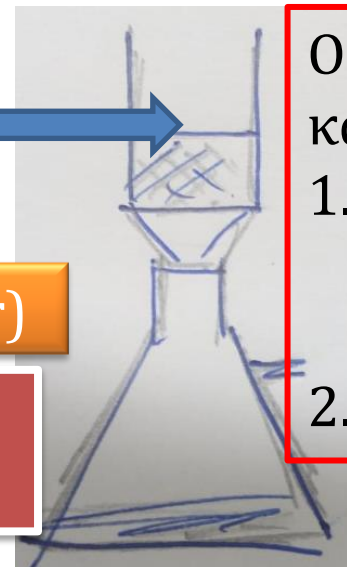
ΨΥΞΗ: α. βρεγμένο χαρτί, β. υδατόλουτρο, γ. παγόλουτρο (15°)

ΔΙΗΘΗΣΗ

Εκπλύσεις με κρύο νερό από 3 φορές
Εκπλύσεις με κρύο πετρελαιοειδές αιθέρα (10 ml)
Εήρανση στον ηθμό για 10 λεπτά

ΞΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,05 gr)

ΠΑΡΑΔΟΣΗ Βενζοϊκού οξέος σε φάκελο
(Ημερομηνία / ομάδα-υποομάδα / χημική ουσία)



Ο ηθμός
καθαρίζεται
1. Με
διάλυμα
NaOH 5%
2. Νερό

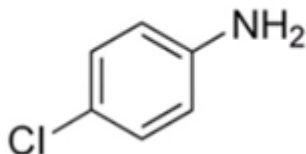
Στηρίζεται:

- ☐ Οξεοβασικό χαρακτήρα
- ☐ Διαλυτότητα

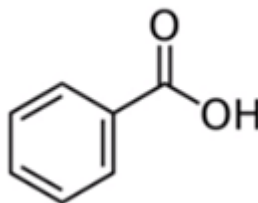
Χρήση τεχνικών

1. Απόσταξη
2. Εκχύλιση
3. Διήθηση υπό κενό
4. Ανακρουστάλλωση
5. Ξήρανση

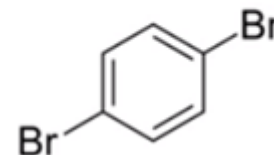
4-chloroaniline



benzoic acid



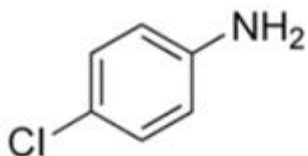
1,4-dibromobenzene



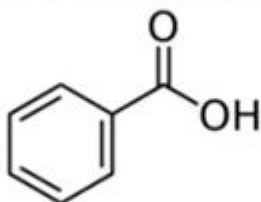
1^ο παράδειγμα

α) Βενζοϊκού οξέος, β) 4-χλώρο-ανιλίνης και γ) 1,4-διβρώμοβενζόλιο

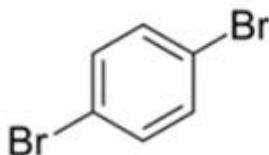
4-chloroaniline



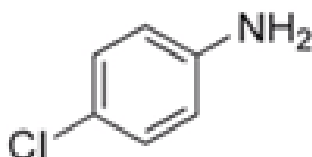
benzoic acid



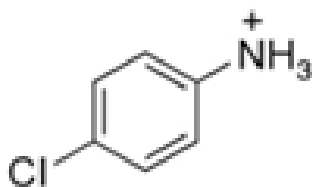
1,4-dibromobenzene



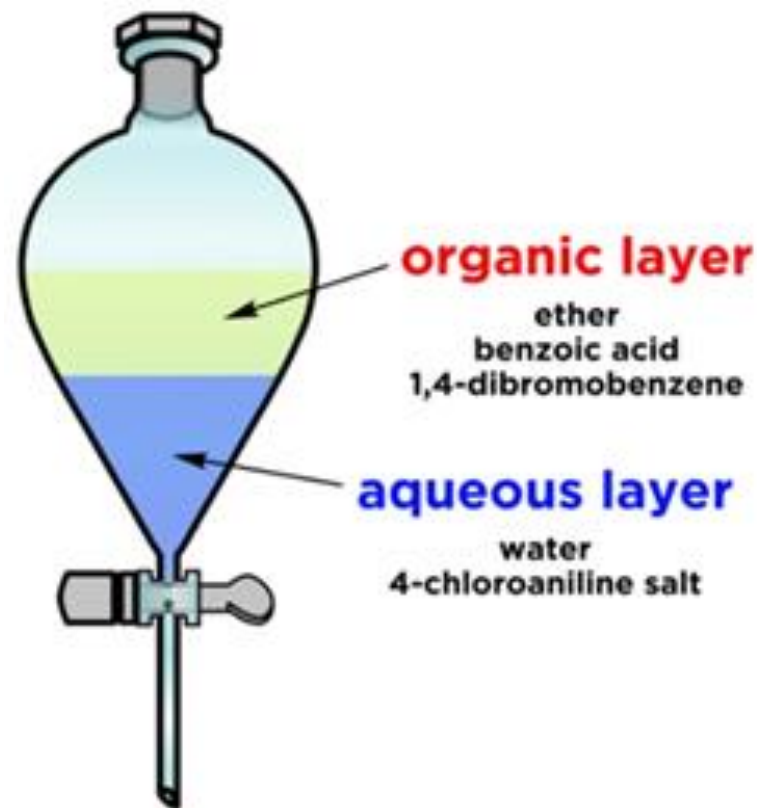
4-chloroaniline



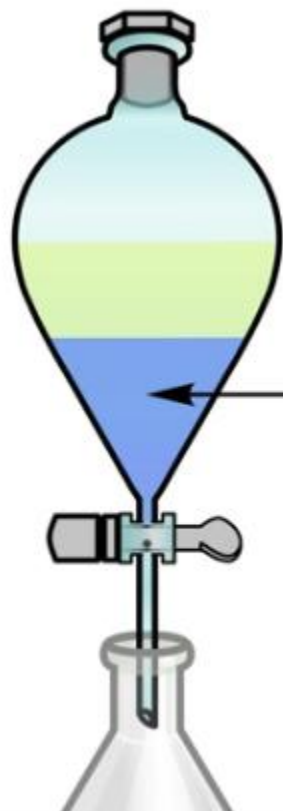
HCl



this compound is
now **water soluble**
(ion-dipole interactions)



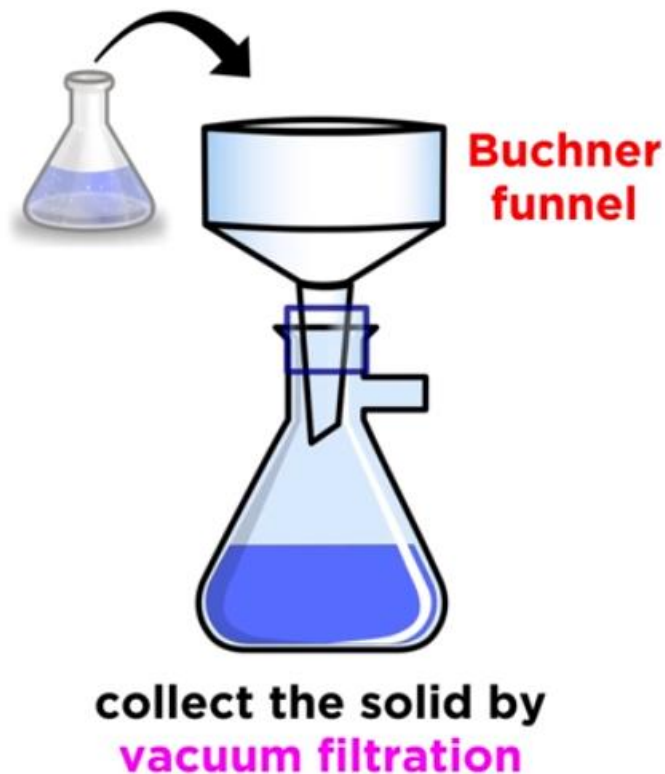
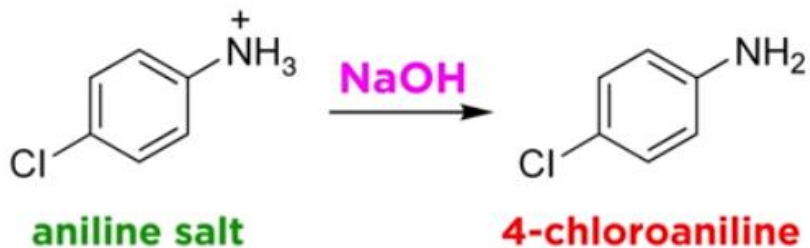
Διάλυμα σε διαίθυλαιθέρα



drain the
**aqueous
layer** into
a flask

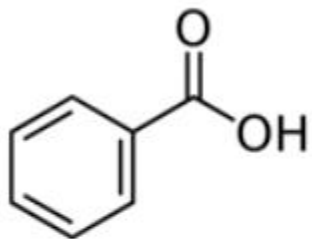


aniline salt
in water

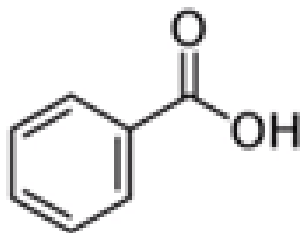


ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

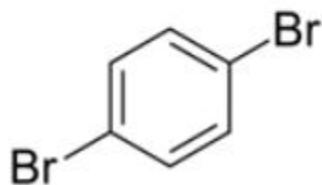
benzoic acid



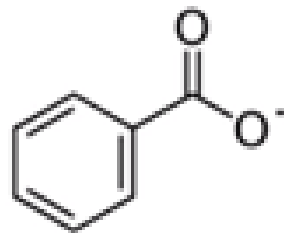
benzoic acid



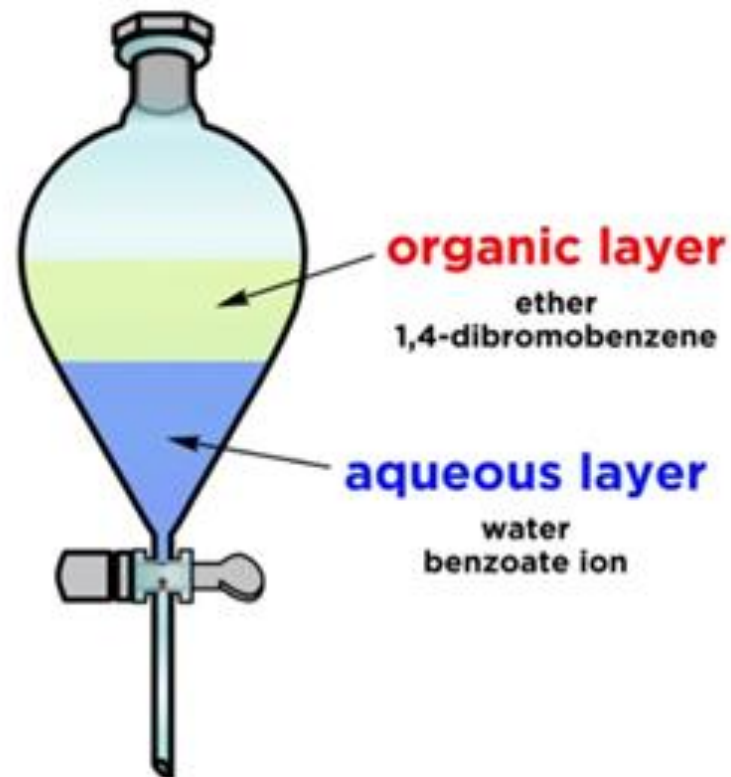
1,4-dibromobenzene

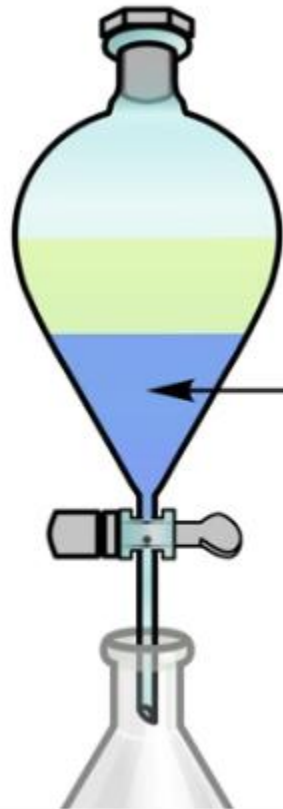


NaHCO_3



benzoate ion

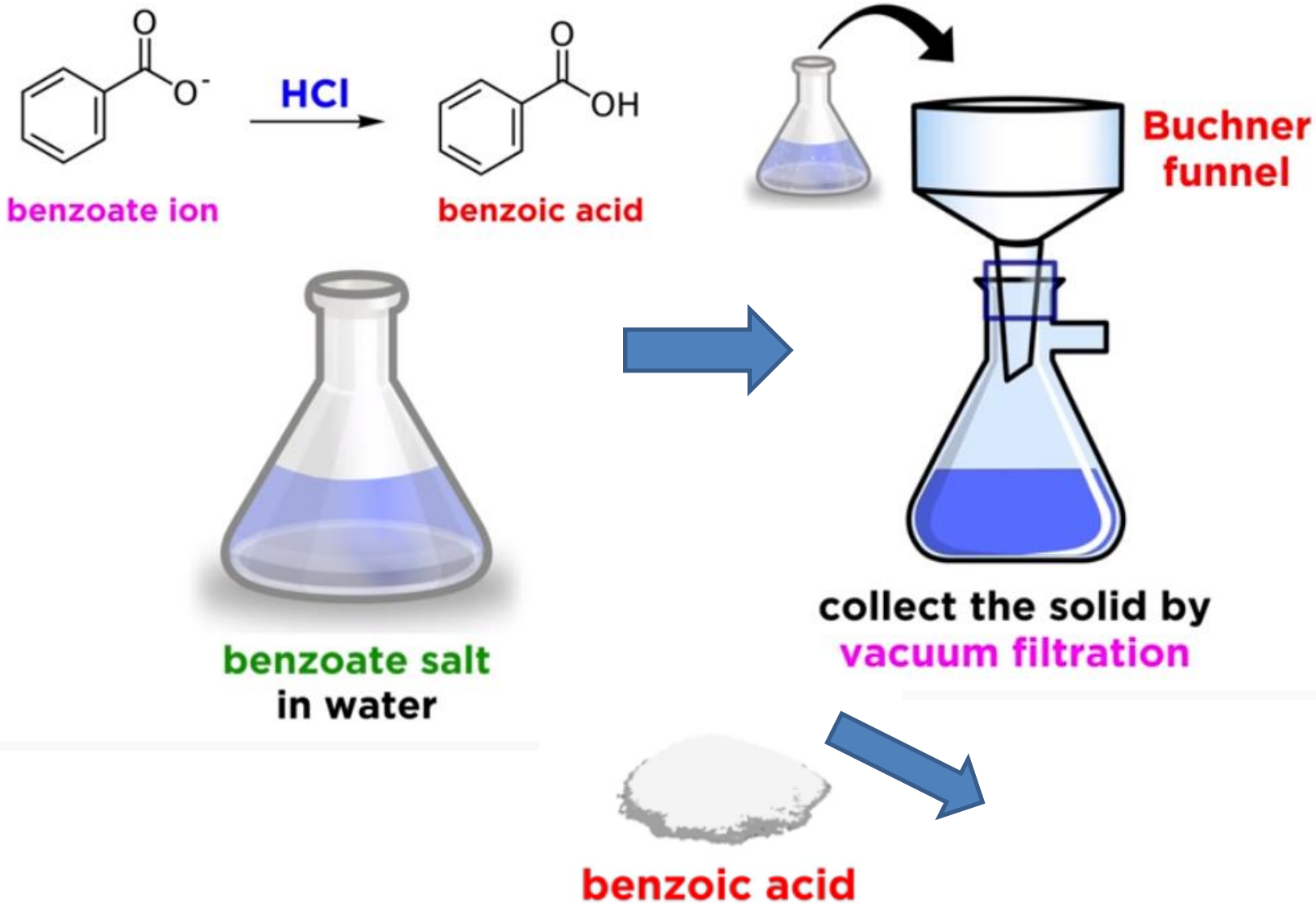




drain the
**aqueous
layer** into
a flask



benzoate salt
in water



ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

pour the organic
layer in here



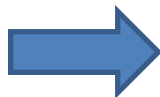
dibromobenzene
in ether



wash the funnel
with ether and add



dibromobenzene
in ether



add a **drying agent**
(sodium sulfate)



dibromobenzene
in ether



funnel and
filter paper



dibromobenzene
in ether



**dibromobenzene
in ether**



**evaporate the
ether to isolate the
dibromobenzene**



2^ο παράδειγμα

α) Βενζοϊκού οξέος, β) Οξικού οξέος και γ) p-μέθυλο-φαινόλη



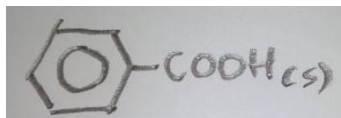
Προσθήκη διαλύματος
 HCl 10% w/v



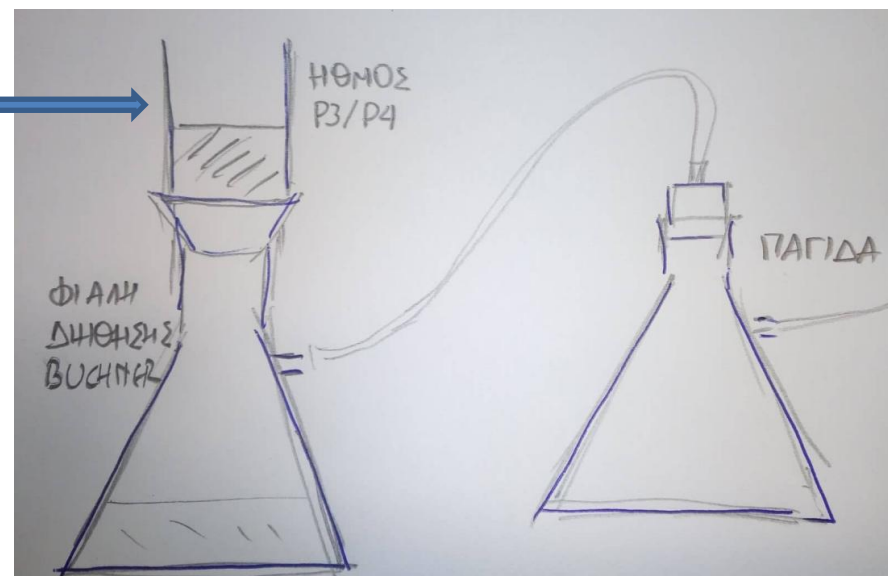
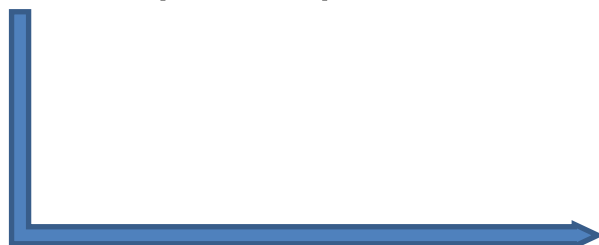
Άλλαξαν οι διαλυτότητες. Δεν υπάρχουν πλέον δεσμοί ιόντος διπόλου

Διήθηση υπό κενό

ΙΖΗΜΑ:



Εκπλύσεις με κρύο νερό



ΔΙΗΘΗΜΑ: $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, Na^+ , Cl^- , H_2O

ΔΙΗΘΗΜΑ: CH_3COOH , Na^+ , Cl^- , H_2O

ΑΠΟΣΤΑΞΗ;



CH_3COOH 118°, H_2O 100°, ΌΧΙ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ;

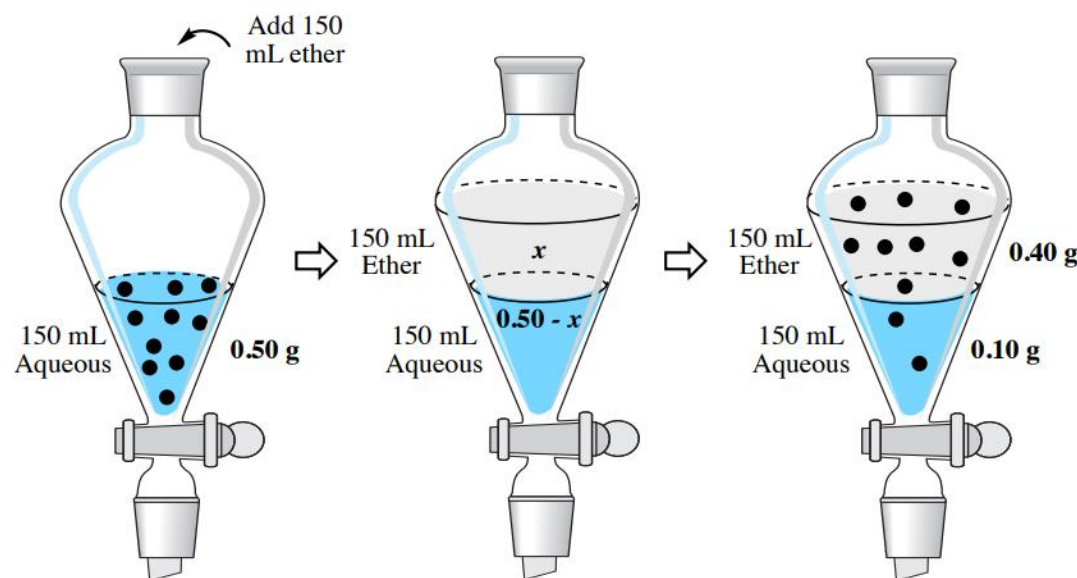


Ναι αλλά με την κατάλληλη επιλογή του διαλύτη εκχύλισης:

Πολικός διαλύτης που να μπορεί να αλληλεπιδράσει με το CH_3COOH , αλλά να δημιουργεί **2 φάσεις** με το νερό

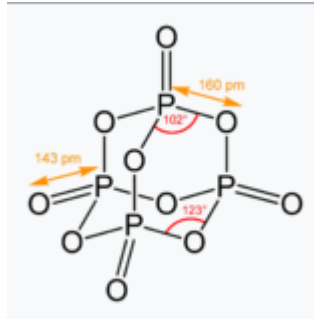
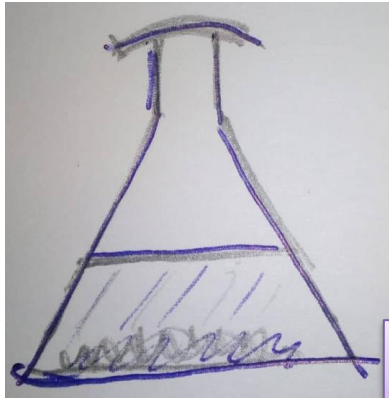
Η αιθανόλη θα μπορούσε να είναι; ΌΧΙ δημιουργεί μία φάση με το νερό

Ο πετρελαϊκός αιθέρας; ΌΧΙ δεν μπορεί να ανακτήσει το οξικό οξύ



Βέλτιστη επιλογή ο
διαιθυλαιθέρας
Διαδοχικές εκχυλίσεις με
μικρή ποσότητα διαλύτη

ΞΗΡΑΝΣΗ

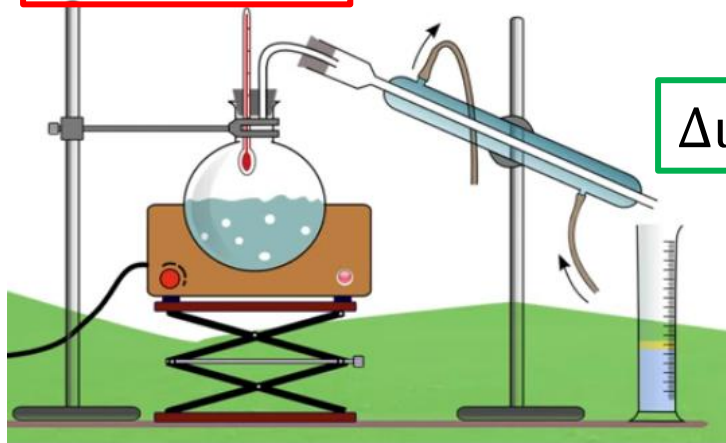


$\text{CaO}, \text{Na}, \text{CaCl}_2, \text{P}_2\text{O}_5,$

$\text{MgSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$



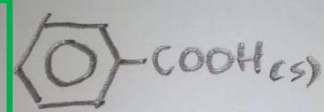
ΑΠΟΣΤΑΞΗ



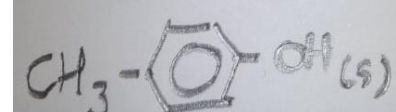
Διαίθυλαιθερας σ.β. 35° , Οξικό οξύ σ.β. 118°

Απομάκρυνση διαίθυλαιθέρα, $\rightarrow$
καθαρό οξικό οξύ

Στην συνέχεια επεξεργάζεται το στερεό μίγμα που βρίσκεται στον ηθμό



$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

Στόχος είναι η εκλεκτική διαλυτοποίηση του ενός από τα δύο

Αυτό εφικτό με την χρήση υδατικού διαλύματος NaOH; ΌΧΙ και τα δυο αντιδρούν



$$K_a^A = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a^B = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_c = \frac{K_a^A}{K_a^B} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 3,5 \cdot 10^{11} \Rightarrow \text{ΠΛΗΡΟΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΜΕΝΗ ΔΕΞΙΑ}$$

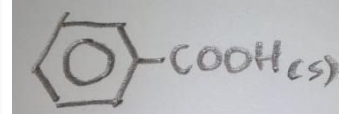


$$K_a^A = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$K_a^B = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_c = \frac{K_a^A}{K_a^B} = \frac{5,5 \cdot 10^{-11}}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 3,05 \cdot 10^5 \Rightarrow \text{ΠΛΗΡΟΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΜΕΝΗ ΔΕΞΙΑ}$$

Στόχος είναι η εκλεκτική διαλυτοποίηση του ενός από τα δύο

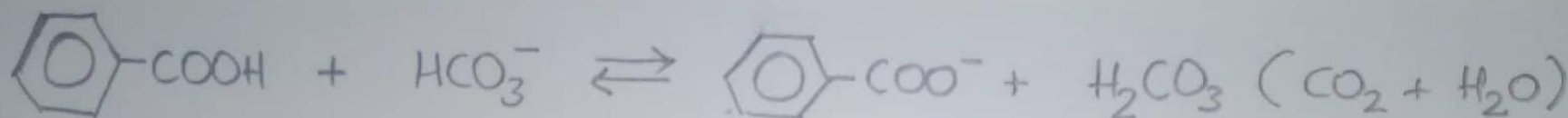


$$K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

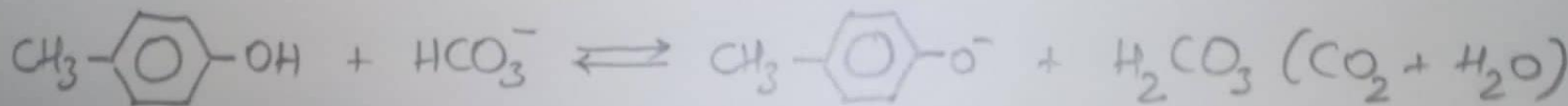
Είναι αυτό εφικτό με την χρήση υδατικού διαλύματος NaHCO_3 ; ΝΑΙ



$$K_a^A = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a^B = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_c = \frac{K_a^A}{K_a^B} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,4 \cdot 10^2 \Rightarrow \text{ΠΛΗΡΟΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΜΕΝΗ ΔΕΞΙΑ}$$



$$K_a^A = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

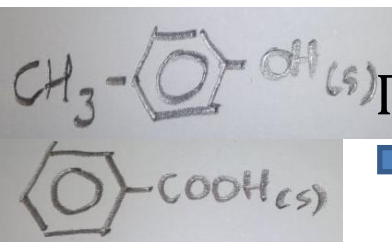
$$K_a^B = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_c = \frac{K_a^A}{K_a^B} = \frac{5,5 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{ΠΛΗΡΟΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΜΕΝΗ ΑΡΙΣΤΕΡΑ}$$

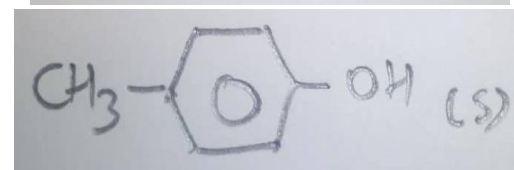
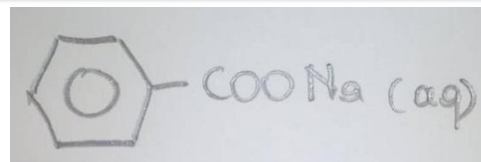
Θεωρητικό μέρος

2^ο παράδειγμα

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ



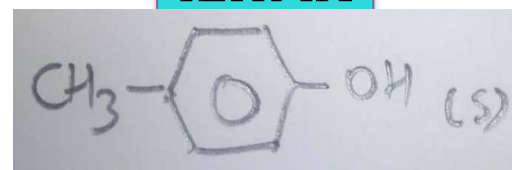
Προσθήκη διαλύματος NaHCO_3



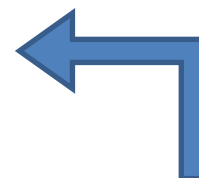
ΔΙΗΘΗΣΗ



ΙΖΗΜΑ



Εκπλύσεις με νερό



Ανακρυστάλλωση



Ψύξη/Διήθηση/εκπλύσεις

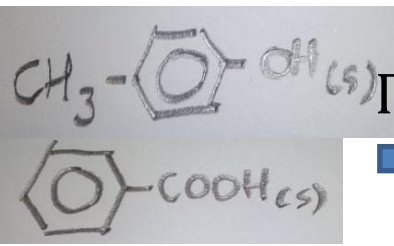


Ξήρανση και πιθανόν νέα ανακρυστάλλωση

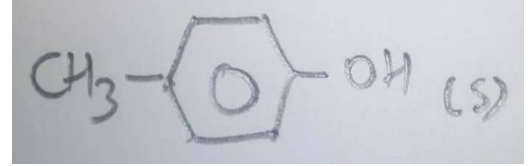
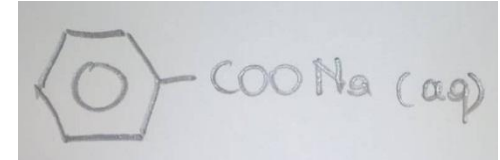
Θεωρητικό μέρος

2^ο παράδειγμα

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ

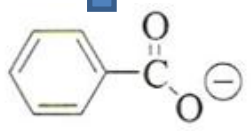


Προσθήκη διαλύματος NaHCO3



ΔΙΗΘΗΣΗ

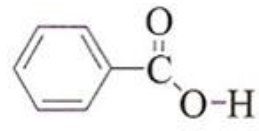
Διήθηση → Εκπλύσεις →
Ανακρυστάλλωση → Ξήρανση



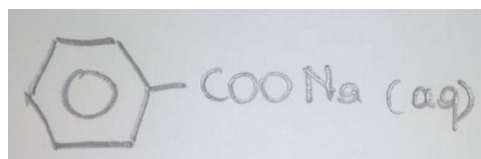
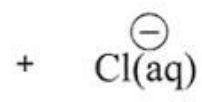
a carboxylate ion
soluble in aqueous
solution



$pK_a = -7$



a carboxylic acid
($pK_a = 4$) precipitates
from aqueous solution



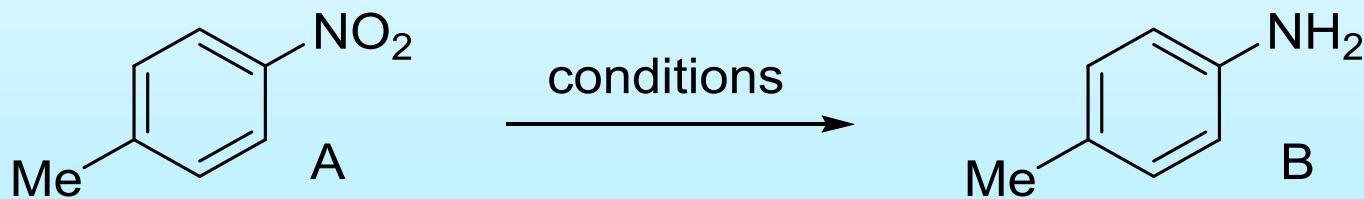
ΔΙΗΘΗΜΑ



Ασκήσεις για αναφορά

1. Πόσα ml υδατικού διαλύματος HCl 37% w/w και πυκνότητας $d=1,19 \text{ gr/ml}$ ($\Delta/\mu\alpha \Delta 1$) απαιτούνται για να εξουδετερώσουν 400 ml υδατικού διαλύματος που περιέχει NaOH 4% w/v και Ca(OH)_2 7,4 % w/v ($\Delta/\mu\alpha \Delta 2$).

2. Στην προσπάθειά σας να συνθέσετε την *p*-Μεθυλο ανιλίνη (B) πραγματοποιήσατε την παρακάτω αντίδραση, με απόδοση 58%.



A. Τι αντιδραστήρια χρησιμοποιήσατε για την αντίδραση;

B. Πως θα διαχωρίσετε και θα παραδώσετε καθαρές τις ενώσεις A και B;