

LC 11 – Distillation et diagrammes binaires

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée

Bibliographie

↗ *LC 11 2020*, **Jocteur Deleuze le sang** →

Prérequis

- distillation simple

Expériences



Table des matières

1 Mélanges binaires	2
1.1 Définition et description	2
1.2 Changement d'état d'un mélange binaire	2
2 Diagrammes binaires liquide-vapeur	2
2.1 Principe	2
2.2 Mélanges idéaux	3
2.3 Mélanges à azéotrope	3
3 Application à la distillation	4
3.1 Distillation simple	4
3.2 Distillation fractionnée	5
3.3 Efficacité d'une distillation	7
4 Questions et commentaires	7
4.1 Questions	7
4.2 Commentaires	7

Introduction

1 Mélanges binaires

1.1 Définition et description

Programme STL

Définir la fraction molaire et la fraction massique

Un mélange binaire est un mélange de deux corps purs ne réagissant pas entre eux. On peut par exemple citer l'eau et l'éthanol.

Pour décrire un tel mélange il faudra donc décrire sa proportion respective en chaque espèce. Pour faire cela on va utiliser la *fraction molaire* qui est le rapport entre la quantité de matière d'une espèce et la quantité de matière totale. Dans le cas d'un mélange eau-éthanol, la fraction molaire de l'eau est :

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{éthanol}}} \quad (1.1)$$

On a par définition $x_{\text{eau}} + x_{\text{éthanol}} = 1$. De la même manière que l'on a défini la fraction molaire on peut définir cette fois la fraction massique qui sera le rapport des masses :

$$w_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{éthanol}}} \quad (1.2)$$

En utilisant la relation entre quantité de matière et masse on peut passer de la fraction massique à la fraction molaire de la manière suivante :

$$x_{\text{eau}} = \frac{\frac{w_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}}{\frac{w_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + \frac{w_{\text{éthanol}}}{m_{\text{éthanol}}}} \quad (1.3)$$

Ainsi si on réalise un mélange binaire composé d'un kg d'eau et d'un kg d'éthanol, celui ci correspond à une fraction massique en eau $w_{\text{eau}} = 0.50$ et une fraction molaire en eau $x_{\text{eau}} = 0.72$.

1.2 Changement d'état d'un mélange binaire

En première en construisant un diagramme binaire le on a vu la notion de changement d'état du corps pur : un corps pur change d'état à température constante pour une pression donnée. Par exemple la température d'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique est de 100°C .

Dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants à pression fixée le système ne présente cette fois pas une température de changement d'état bien définie mais d'une plage de température dans laquelle le système est à l'équilibre liquide-gaz. Cette plage de température pour laquelle le système est diphasé dépend de la composition du mélange binaire.

Par exemple un mélange équimolaire eau-éthanol est diphasé pour des températures allant de 77°C à 81°C . En dessous de 77°C le mélange est totalement liquide et au dessus de 81°C il est totalement vaporisé. Par contre si la fraction molaire en eau est de 0.9, alors le mélange sera diphasé pour une plage de température allant de 90°C à 97°C .

Plutôt que donner ces intervalles pour plein de fraction molaires différents, on va résumer ces informations en une seule figure en construisant un diagramme binaire liquide-vapeur.

2 Diagrammes binaires liquide-vapeur

2.1 Principe

Afin de repérer graphiquement et rapidement la plage de température pendant laquelle le système change d'état on utilise les *courbes d'analyse thermique*. Sur ces courbes on repère facilement les température de début d'ébullition et de fin d'évaporation pour chaque fraction molaire.

De cette manière on va pouvoir construire le diagramme en faisant apparaître deux courbes. Celle reliant les points de début d'ébullition est appelée *courbe d'ébullition*, celle reliant les points de fin d'évaporation est appelée *courbe de rosée*. Faire un dessin au tableau.

Aux fractions molaires 0 et 1 les deux courbes se rejoignent pour donner la température d'ébullition des corps purs.

2.2 Mélanges idéaux

Comme on le sait, tous les constituants chimiques n'interagissent pas de la même façon entre eux. C'est pourquoi à chaque mélange binaire est associé un comportement différent. Le cas le plus simple est celui des mélanges idéaux. Un mélange idéal est un mélange pour lequel toutes les interactions microscopiques sont équivalentes, c'est à dire que si on a affaire à un mélange de deux constituants A et B alors les interactions $A \leftrightarrow A$, $A \leftrightarrow B$ et $B \leftrightarrow B$ sont équivalentes.

Dans cette approximation le diagramme binaire liquide vapeur est de la forme suivante :

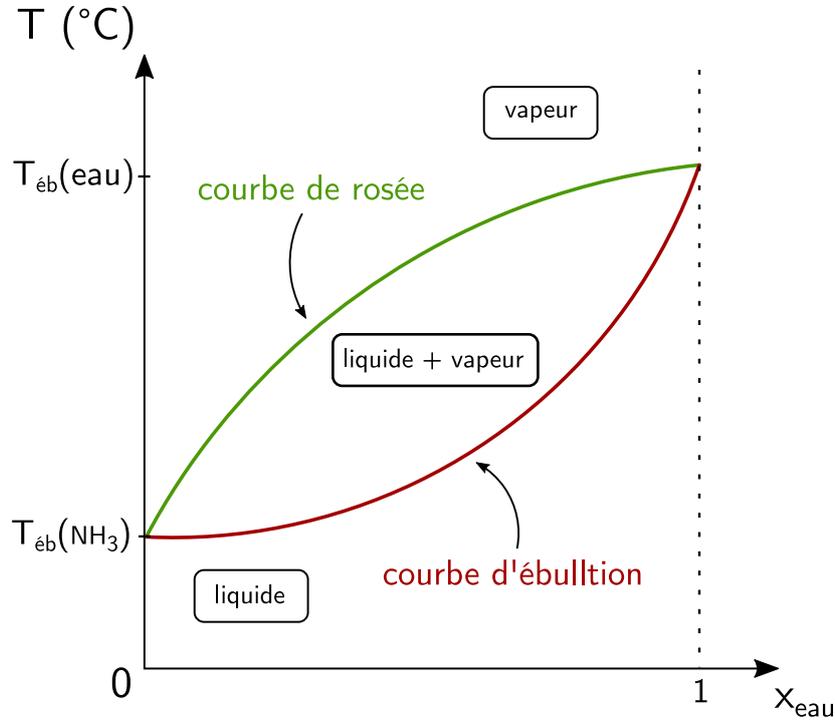


Fig. 1 : Diagramme binaire d'un mélange idéal

Ce diagramme met en évidence trois zones distinctes : une zone où le mélange est entièrement en phase vapeur, une zone où il est liquide et une zone où les deux phases coexistent. Dans ce dernier cas le diagramme permet de connaître la composition des deux phases grâce au **théorème de l'horizontale**. Pour un point situé dans le domaine biphasé, on trace l'horizontale passant par ce point et on repère les points d'intersection entre cette droite et les courbes de rosée et d'ébullition. L'abscisse du point d'intersection avec la courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur et celle de l'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide. (prendre un exemple avec le diagramme choisi).

Le diagramme permet aussi, connaissant la composition du mélange, de connaître la température à laquelle on va former la première bulle de vapeur en chauffant ou la première goutte de liquide en refroidissant. De même faire un exemple sur le diagramme.

On voit par lecture que la première bulle de vapeur formée par chauffage sera beaucoup plus riche en composé le plus volatil. On arrive à intuitiver le principe d'une distillation des mélanges binaires : en évaporant le mélange on modifie sa composition. On verra donc comment tirer profit de cette propriété pour séparer les constituants d'un mélange binaire.

2.3 Mélanges à azéotrope

Le cas de mélanges idéaux s'applique dans un cas limité de mélanges comme le mélange eau-ammoniac par exemple. On peut en réalité obtenir des diagrammes comme celui de la [Figure 2](#).

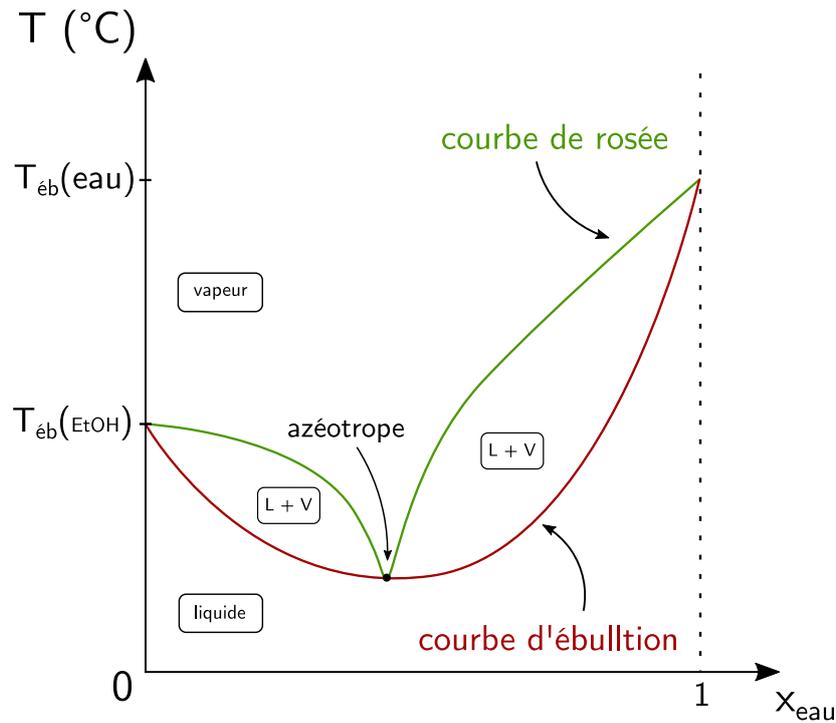


Fig. 2 : Mélange binaire avec azéotrope

On voit apparaître un point de composition particulière appelé *azéotrope* pour lequel les courbes d'ébullition et de rosée s'intersectent. Alors, un mélange à la composition azéotrope se comporte comme un corps pur et se vaporise à température constante.

La lecture du diagramme se fait comme pour un mélange idéal. À une température donnée il y a deux compositions possibles pour le mélange biphasique, en fonction de la composition globale.

3 Application à la distillation

Une distillation a pour but de séparer les liquides d'un mélange, on parle aussi de rectification. On l'utilise par exemple dans le processus de raffinage du pétrole pour séparer tous les hydrocarbures qui le composent. Au laboratoire, elle sert à séparer les constituants d'un mélange réactionnel ou à purifier un liquide.

3.1 Distillation simple

Programme première STL

Expliquer le principe d'une distillation simple

On peut gagner du temps ici en mettant la distillation simple en prérequis car vu en première.

Dans le cas d'une distillation simple, on chauffe le milieu réactionnel. La séparation repose sur la différence de volatilité des deux constituants. Le milieu libère des vapeurs riches en le composé le plus volatil. La composition de la vapeur est lue grâce à la règle de l'horizontale. On condense ensuite la vapeur dans un réfrigérant

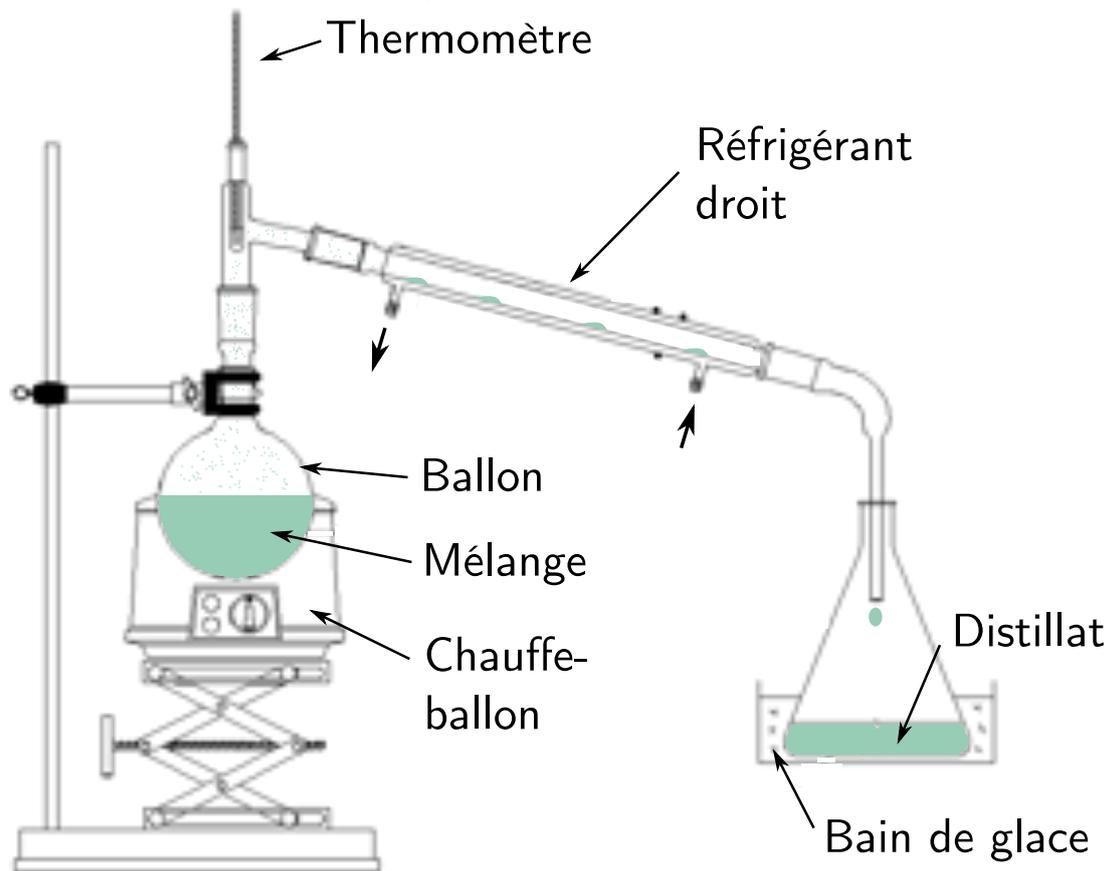


Fig. 3 : Schéma de montage de distillation

On a recours à une distillation simple lorsque

- les températures d'ébullition des constituants à séparer sont très différentes.
- un des constituants est en large excès.

3.2 Distillation fractionnée

Programme STL

Expliquer le principe d'une distillation fractionnée

Le principe est le même que la distillation simple, la distinction vient de l'utilisation d'une colonne de séparation qui permet une meilleure discrimination des composants du mélange.

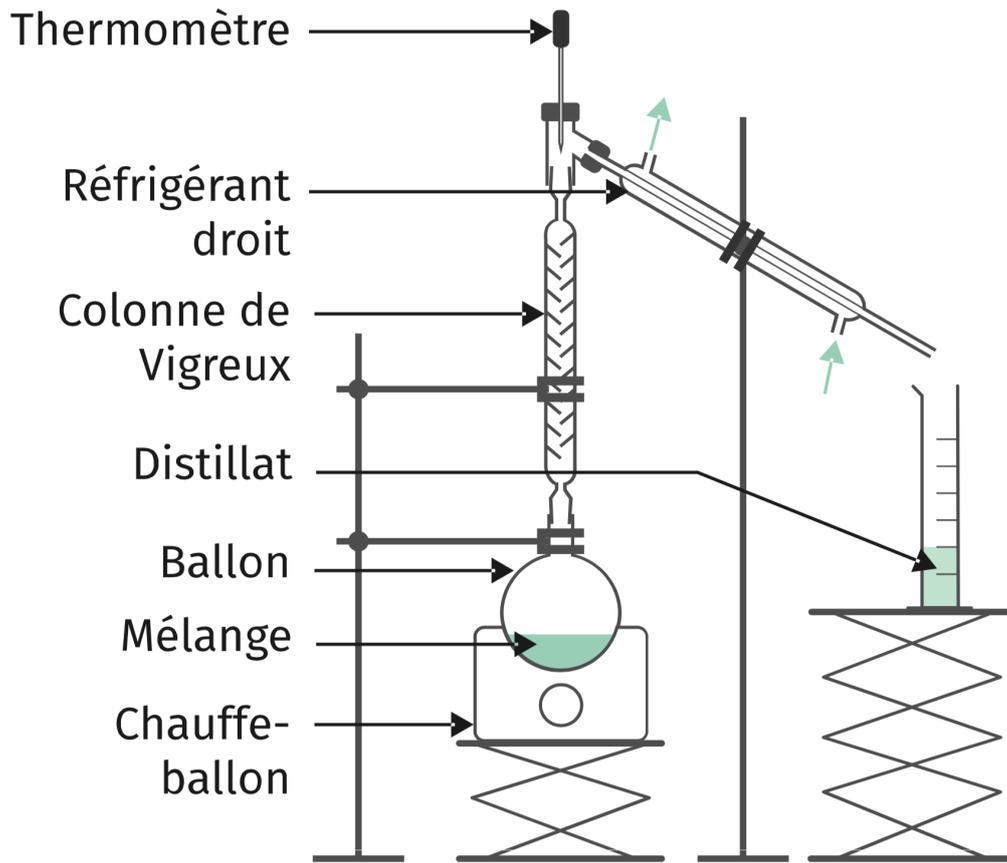


Fig. 4 : Schéma de montage de distillation fractionnée

Au fur et à mesure que la vapeur monte, elle s’enrichit en le composant le plus volatil. Le liquide dans le ballon s’enrichit lui en le composant le moins volatil.

Le garnissage intérieur de la colonne à distiller favorise les échanges de matière entre les phases liquide et gazeuse à travers une série de liquéfaction et de vaporisation. Il permet d’amener à l’équilibre avec son condensat, la vapeur qui monte dans la colonne.

Ainsi, une distillation fractionnée correspond à une succession de distillations simples. On appelle *pouvoir séparateur* le nombre de distillations simples équivalent

	Bouilleur	Tête de colonne
État initial	$T = T(0)$	$T = T(0)$
Début de l’ébullition	T lue sur la courbe d’ébullition	$T(0)$
Le reflux a atteint la tête de colonne	$T > T(0)$	T_{eb} du composé le plus volatil

Tab. 1 : Températures au cours de la distillation fractionnée

Programme STL

Évaluer le rendement d’une distillation

☛ Distillation fractionnée du vin

☞ Jocteur Deleuze le sang

⌚ 45 min

En préparation on réalise une distillation fractionnée du vin (mélange eau-éthanol), et on relève la température en tête de colonne au cours du temps pour essayer de distinguer les paliers de distillation.

On montre le montage et le diagramme binaire eau-éthanol.

On fait le calcul du volume théorique de distillat et on présente le distillat obtenu.

On fait la mesure de densité du distillat, on conclut sur sa pureté et sur le rendement de la distillation

3.3 Efficacité d'une distillation

Programme STL

Choisir une technique de distillation et la mettre en œuvre pour séparer les constituants d'un mélange

On voit le distillat n'est pas aussi concentré en éthanol que l'homoazéotrope, qui représente la proportion maximale qu'on aurait pu atteindre. L'efficacité de la distillation peut être améliorée de plusieurs manières. On peut augmenter le pouvoir séparateur de la colonne à distiller :

Hauteur Plus la colonne est haute, plus le nombre de palier de recondensation est élevé

Géométrie On a intérêt à maximiser la surface d'échange entre les vapeurs et leur condensat.

Présence ou non d'un corps de remplissage et sa nature

Isolation thermique

Programme STL

Expliquer l'intérêt à réaliser une distillation sous pression réduite

On peut réaliser une distillation sous pression réduite, elle permet de :

- distiller des mélanges de plus hautes températures d'ébullition
- distiller des mélanges qui se dégradent à haute température
- distiller des mélanges qui s'oxydent à l'air
- améliorer en général la séparation

Conclusion

La distillation, associée à une bonne lecture des diagrammes binaires, est une méthode efficace de séparation de composés en phase liquide. Dans le cas où le milieu homogène, elle est plus efficace si elle est fractionnée.

En revanche, si on fait chauffer un mélange de deux liquides non miscibles, le milieu bout à température constante et engendre des vapeurs de composition fixée, comme un corps pur, la colonne à distiller est alors inutile et on a recours à la distillation simple. Une application est l'hydrodistillation.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-