

LC11 – Distillation et diagrammes binaires

7 juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Bibliographie

- ↗ http://jl.domec.free.fr/siteDjl_fichiers/TP-Cours_STIDD/TSTIDD/TransportsCarburant/TP-Distillation-fractionnee-autour-d-8217-un-vin-suppose-frelate-au-methanol.html?fbclid=IwAR0zNyBkM6CFStqOE9D3H92ngUiEmxYUdGystRKHHl4fglNZCXgERxamvow, **Internet**, Protocole de distillation
- ↗ <http://www.fiskim.com/fiskim/classes-2014-2015/1s10-pc/cours/distillation-fractionnee.pdf>, complément et petite astuce pour la distillation

Prérequis

- Fraction massique

Expériences

- ☞ Distillation simple d'un vin
- ☞ Distillation fractionnée d'un vin

Table des matières

Préparation

Manip : Lancer les distillations assez vite, ça prend du temps mais pas tant que ça. **Bien penser à faire relever les courbes d'analyse thermique aux techniciens.** Être propre pour les mesures de densité (penser à peser l'éprouvette avant !)

Plan : Clément

On suit le plan de Julie en ayant modifié la manip et en ayant rajouté un peu plus d'exemples. Comme Rémi est passé dessus, les manip vont vite et le contenu est Ok. On peut rajouter les courbes d'analyse thermique pour introduire l'allure du mélange binaire. **Penser à montrer dans la présentation un binaire eau/éthanol comme c'est notre fil rouge !**

Manip

L'idée est de faire 2 manip en parallèle : une avec distillation fractionnée et l'autre avec distillation simple.

Les 2 manip sont semblables, l'idée est de mesurer la température en tête de colonne pour savoir ce qu'on évapore (**Utiliser aluminium + grande colonne de vigreux pour améliorer la distillation.**). Ensuite, on recueille le distillat lorsqu'on est sur le palier de température (ou pseudo palier) afin de bien récupérer l'azéotrope.

Ensuite, on mesure précisément le volume de distillat récupéré, qu'on peut éventuellement tester au sulfate de cuivre anhydre pour mettre en évidence la présence d'eau. La mesure quantitative est de mesurer le volume pour en déduire la densité. Pour remonter au titre, c'est délicat, il faudrait étalonner avec des solution de titres connues pour connaître le titre réel. **On peut cependant faire le calcul dans le ca où le volume total de solution est simplement la somme du volume d'eau et d'éthanol, ce qui est faux, on a une contraction d'environ 3% qui dépend de la fraction molaire d'eau.** Le calcul donne $w_{ethanol} = \frac{d_{eau} - d_{exp}}{d_{eau} - d_{ethanol}}$. On peut cependant noter que la masse volumique du distillat avec distillation fractionnée est plus faible, ce qui indique un titre plus important.

On peut aller au bout de la manip en récupérer le distillat et ce qu'il y a après pour voir que c'est de l'eau pure. (NON fait en pratique).

Passage : Distillation et diagrammes binaires.

Plan : Julie

Niveau : STL Prérequis : Changement d'état d'un corps pur, incertitudes.

I) Mélanges binaires. A) Définition mélange binaire : deux corps qui ne se mélangent pas entre eux. On ne s'intéresse qu'à des MB homogènes. Nécessite d'introduire la fraction molaire + définition + exemple sur l'eau/éthanol. Passer de la fract. molaire à la frac. massique. B) changement d'état d'un mélange binaire. Définition corps pur en lien avec courbe d'analyse thermique : exemple avec l'eau et eau+éthanol. Une partie de l'énergie sert à changer d'état seulement. Nécessité de faire un DB pour toutes les proportions des constituants.

II) Diagrammes binaires. A) Principe : Exemple d'un DB avec les fuseaux. définition courbe d'ébullition et courbe de rosée. B) Mélange idéal : Définition. Grâce au DB on peut connaître la composition du mélange. Théorème de l'horizontale. C) Mélange non idéal : exemple + définition. Introduction du point azéotrope.

III) Distillation (application). A) distillation simple : projeter un schéma du montage, et processus de la distillation sur le diagramme binaire : "chemin thermodynamique" sur le diagramme. cas où l'un des deux corps est en large excès. B) distillation fractionnée : permet une meilleure séparation des composés qui constituent le mélange, projeter un schéma. Faire une distillation fractionnée en expérience. Montrer l'intérêt de la distillation fractionnée sur le DB avec les chemins dans les fuseaux : suite de distillation simple. C) Caractérisation du distillat de vin que l'on a fait : densité, masse, masse volumique, fraction molaire en éthanol. Avec une balance.

Intro : le vin et le gel hydroalcoolique sont deux composés contenant OH. Comment peut-on obtenir du gel à partir du vin ? Fil directeur sur le mélange eau/éthanol.

Questions

- Le vin est-il un mélange binaire ? Il y a plus que l'eau et l'éthanol (acide tartrique, ...) + couleur. C'est en réalité une approximation : il a majoritairement de l'eau et de l'éthanol.
- Comment passer de fractions massiques à molaires ? On fait la démo à partir des déf.
- Mélange idéal ? Interactions équivalentes, c'est à dire ? Interactions qui mettent en jeu des énergies du même ODG, différent des GP où les interactions sont négligées (valable à température, pression ambiante), car très dilué.
- Relation entre pression partielle dans le gaz et fraction molaire dans le liquide : Loi de Raoult.
- Distillation de l'eau alcool au point azéotrope, pourquoi l'azéotrope se différencie du corps pur ? Quand on fait varier la pression, on déplace la composition du mélange azéotrope. A l'azéotrope la composition dépend de la pression.
- Manip : Pourquoi on a pas de palier dans la courbe d'analyse thermique ? Thermomètre utilisé, temps de réponse trop faible ? Peut être comparer le temps de réponse du thermomètre et le temps du palier ? Prendre en compte le temps de réponse du thermomètre est primordial. La colonne était sûrement trop courte, on a pas atteint la composition de l'azéotrope...
- Autre type de colonne que la colonne vigreux ? On peut avoir à peu près n'importe quoi tant qu'on a des cycles de vaporisation / évaporation.
- Exemples de distillations simples ? Plus simple quand on a une miscibilité nulle, hydrodistillation par exemple. D'ailleurs hydrodistillation au programme ? Cognac c'est du vin distillé en général. En fait ça dépend du titre qu'on cherche à obtenir.
- En pratique, comment gagner du temps pour distiller ? Jouer sur la pression, pertes thermiques : il faut calorifuger pour gagner du temps de distillation.
- Applications de distillation à P réduite ? On abaisse la température d'ébullition via la Pression, cela permet de chauffer moins. Évaporateur rotatif où on distille ce qui n'a pas d'intérêt (le solvant).
- Exemple où le distillat a peu d'intérêt ? Évaporation de solvant.
- Composition de l'azéotrope, c'est combien en volume ?
- Composition en degrés sur une bouteille c'est quoi ? c'est un titre volumique.
- 1L d'eau + 1L d'alcool ça fait 2L ? Non ça fait moins, à cause des interactions, ce qui se conserve c'est le volume molaire. A cause des liaisons hydrogène ? Contraction de 2/3%. C'est un liquide idéal ? Non du coup, c'est une grosse approximation.

Commentaires

- Mise en évidence du diagramme binaire? Partir plutôt des courbes d'analyse thermique afin de mettre plus clairement en évidence la construction.
- Préciser qu'on parle uniquement de diagrammes binaires liquide vapeur dans cette leçon.
- Lien avec la thermodynamique?
- Préciser conditions sur les espèces pour avoir un mélange idéal.
- Connaître la composition du mélange en proportion ou en composition?
- On a pas def le th de l'horizontale, le def et l'expliquer avant d'en parler.
- ODG pour la distillation simple dans le cas d'une boisson alcoolisée?
- Mention de ce qui se passe si on a un azéotrope? Cohérent avec la manip où c'est bel et bien du vin, faire le schéma de l'azéotrope au tableau.
- Prélèvement directement à l'éprouvette? Bof?
- Applications numériques à coder sur Python pour éviter de perdre 2-3 min avec les erreurs possibles.....
- Intro bonne, et introduction aux diagrammes binaires bonne avec le côté concret.
- Attention à ne pas faire arriver la manipulation trop tard.
- On peut par exemple introduire une distillation simple au début et analyser les vapeurs.
- Une distillations simple aurait été la bienvenue. Ça peut paraître fou...
- Autre exemple que le mélange eau/éthanol? en conclusion on pourrait prendre eau/ammoniac, le cas du pétrole.
- Bonne pédagogie, voix douce, pas d'erreur, vous présentez bien.
- Différence avec le Dean-Stark?
- Parler aussi de l'évaporateur rotatif
- QVR : Comment on peut voir qu'il y a des phénomènes de harcèlement dans la classe? Et comment essayer de traiter le problème? En parler au prof principal? observer l'ambiance de la classe, lors des TP? Pour agir, aller voir les élèves concerné, en parler au CPE. 10 à 20 % . Les profs ne sont pas les plus compétent pour résoudre ce genre de conflit, faut être psychologue.

Passage oral Blanc : Rémi

12' on est au II B). III) à 26'

Questions

- Donner la densité de l'éthanol $d = 0.79$. Pourquoi on a pas une densité égale à celle de l'éthanol? On évapore pas seulement de l'éthanol mais au mieux, l'azéotrope d'où une composition de 96% en massique.
- Discuter de l'écart 62% avec 96%, d'où il vient? Vin probablement pas binaire, pas assez de paliers dans la colonne de vigreux, on a aussi probablement évaporé un peu d'eau.
- Pq on fait une distillation simple parfois? Quand on a grd différence de température d'ébullition et aussi grd différence de fraction massique.
- Contraintes sur échanges thermiques? Il faut calorifuger pour éviter les pertes + eau bien froide. Sur la colonne simple comment on fait? On met de l'aluminium.
- Redessiner un azéotrope. Point anguleux observable? Si on prend une composition pile à l'azéotrope on a un comportement de type corps pur : palier de température.
- Courbe d'analyse thermique à la montée où à la descente? Plutôt à la descente, mais nous on l'a fait à la montée.

- Comment faire pour avoir alcool pur? Décaler azéotrope via distillation sous pression réduite ou mélange ternaire. Pq on a un plateau? Variance égale à 1, il faut repartir de la def de la variance.
- D'autres types de diagrammes qui existent? Miscibilité nulle, avec hétéroazéotrope. Montage de chimie? Hydro-distillation ou Dean Stark.
- Revenir sur le th des moments. Redire qui est courbe de rosée et d'ébullition.
- Dans l'exemple dans I) on a dit qu'on avait une évaporation entre 77 et 81 degrés, mais c'est pour une composition donnée pour un système donné. Pour le coup c'était un mélange équimolaire.
- D'autres méthodes de séparation que la distillation? Pour un solide, recristallisation, si non miscible décantation. Particularité de l'hydrodistillation? Comme on a un hétéroazéotrope on évapore à température constante, on a besoin de chauffer moins fort donc c'est mieux car plus doux en parfumerie. **Attention être au courant de l'infusion, de la macération comme autres méthodes.**
- Tracer un diagramme binaire isotherme? On fait aussi un fuseau mais liquide et vapeur sont inversées.
- Loi de Raoult dans ces diagrammes binaires?
- **QVR** : Scéance de TP avec élèves sans blouses, que faites vous? En pratique ça arrive souvent, on peut leur faire faire des exercices + sanctions.

Remarques / commentaires

Clément :

- Il faut donner des exemples un peu plus illustratif à mon sens, quand on parle de température de vaporisation non constante, bien préciser de quel système on parle.
- Comment on construit un diagramme binaire est bien amenée, on pourrait ajouter un peu plus de contexte en disant par exemple qu'on revient à notre fil rouge qui est la distillation du vin.
- De même sur la partie des mélanges idéaux, donner des exemples! Eau ammoniac.
- QUand on fait le théorème de l'horizontale, c'est une bonne idée de le faire sur un exemple précis cette fois ci. Mélange éthanol + méthanol bonne idée. On peut aussi relier ça à une problématique de distillation en mode le méthanol est toxique, on a un vin un peu pourri et on veut quantifier la quantité de méthanol dedans. **A moi-même : relire pq le théorème de l'horizontale marche bien.**
- C'est une bonne idée de mettre en évidence la différence en th de l'horizontale et th des moments : l'un calcule les fractions molaire dans chaque phase et l'autre calcule les quantités de matière de chaque phase. On peut alors remonter à la quantité de chaque constituant dans chaque phase. **🚫 Il y a une erreur dans le théorème des moments de Rémi : MV au lieu de ML : pour s'en rappeler il faut prendre les cas limites où M=V on a que de la vapeur.**
- Peut être faire une application rapide au th des moments et horizontale pour bien fixer les idées et finir ce qu'on commence? Dans ce cas il faut une application concrète.
- Bonne idée de donner l'exemple de la pétrochimie pour la distillation. On peut y revenir éventuellement après avoir parlé de distillation fractionnée. Donner des chiffres aussi de température, des constituants qu'on sépare c'est pas mal.
- Quand on parle de distillation simple : **Il faut absolument s'appuyer des diagrammes binaire pour expliquer ce qu'on a fait.** Bon il l'a fait après avoir donné les résultats mais bon c'est pas trop le bon moment à mon sens.
- Il est important d'introduire les courbes d'analyse thermique à la suite des interprétations avec les diagrammes binaires pour bien faire le lien entre le théorique (diagramme binaire) et le pratique (courbe analyse thermique).
- Avant de balancer les résultats de l'expérience, c'est bien de faire un récap de ce qu'on a fait, notamment en terme de température. C'est plus naturel si on a introduit les courbes d'analyse thermique au préalable, on présente les courbes, on dit jusqu'où on est allé et après on donne les résultats.
- Oublie pas de donner les fractions massiques d'éthanol obtenues dans le distillat, c'est le plus important!

Martin Vérot :

- Il manque de la rigueur un peu partout. Abréviations à définir, bon c'est pas le plus important, sans interactions c'est pas sans réactions + fractions massiques.
- Pour la plage de température il faut être bien précis sur de quoi on parle, la composition de mélange + le système.
- La courbe d'ébullition et de rosée ont été inversées c'est dommage mais ça arrive!
- **Eau éthanol c'est pas idéal, on peut directement parler de méthanol éthanol pour parler de mélange idéal.**
- 🚫 Pour eau ammoniac c'est pas idéal mais on a pas un beau fuseau : il y a tout un continuum.
- Bien se chauffer sur les diagrammes binaires solide en pratique.
- Le papier alu est là pour limiter la convection avec l'air.
- Il faut absolument montrer le diagramme eau éthanol si c'est le fil rouge