

LC11 - DISTILLATION ET DIAGRAMMES BINAIRES

13 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : STL

Bibliographie

✦ *Internet*, **Un prof de lycée**

https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/4973/mod_resource/content/2/PARTIE%20C-la%20distillation.pdf

✦ *Jeulin*

http://jl.domec.free.fr/siteDjl_fichiers/TP-Cours_STIDD/TSTIDD/TransportsCarburant/TP-Distillation-fractionnee-autour-d-8217-un-vin-sup.html?fbclid=IwAR0oxm_ksUQxRt9ua0qc8xbXUsvB4w9LQuFnTQ

✦ *Lycée de la Borde Basse*

https://borde-basse.mon-ent-occitanie.fr/?fbclid=IwAR3fHap7wAO_PH01y96M3S0e0_fRDkJ6efSj363CfoG87aGF6zyTtqPN1rE

Prérequis

- Changement d'état du corps pur
- Incertitudes

Expériences

- ✦ Distillation fractionnée

Table des matières

| | |
|--|----------|
| 1 Mélanges binaires | 3 |
| 1.1 Définition et description | 3 |
| 1.2 Changement d'état d'un mélange binaire | 3 |
| 2 Diagrammes binaires liquide-vapeur | 3 |
| 2.1 Principe | 3 |
| 2.2 Mélanges idéaux | 4 |
| 2.3 Mélanges à azéotrope | 4 |
| 3 Application à la distillation | 5 |
| 3.1 Distillation simple | 5 |
| 3.2 Distillation fractionnée | 6 |
| 3.3 Efficacité d'une distillation | 7 |
| 4 Questions | 8 |
| 5 Remarques | 8 |

Extraits du programme de STL

| Distillation et diagrammes binaires | |
|--|--|
| Diagrammes binaires. Distillation. Reflux. | <ul style="list-style-type: none"> - Définir la fraction molaire et la fraction massique. - Identifier les courbes et les domaines d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur dans le cas d'un mélange binaire homogène. - Exploiter un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire et reconnaître la présence d'un azéotrope. - Déterminer, à partir du diagramme, la température d'ébullition ou de rosée d'un mélange. - Déduire d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur la composition des premières bulles de vapeur formées. - Prévoir la nature du distillat et du résidu d'une distillation fractionnée avec ou sans azéotrope. - Expliquer la différence entre une distillation simple et une distillation fractionnée. - Expliquer l'intérêt à réaliser une distillation sous pression réduite. - Réaliser un bilan de matière global et évaluer le rendement d'une distillation. - Identifier les paramètres agissant sur le pouvoir séparateur des colonnes en exploitant une documentation. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Choisir une technique de distillation et la mettre en œuvre pour séparer les constituants d'un mélange. - Évaluer le rendement d'une distillation. |

FIGURE 1 – Extrait 1

| | |
|---|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser un montage de Dean-Stark. - Mettre en évidence par une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool. |
| Distillation fractionnée. Hydrodistillation. Extraction, recristallisation. | <ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe d'une distillation fractionnée. - Expliquer le principe d'une hydrodistillation. - Choisir le solvant d'extraction ou de recristallisation à partir de données tabulées. <p>Capacité expérimentale :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser une hydrodistillation, une distillation fractionnée. |

FIGURE 2 – Extrait 1

En première : température de changement d'état.

En terminale : diagramme (P,T)

Introduction

(Accroche avec la pandémie de coronavirus et la liquidation des stocks de vin par distillation.) En considérant les différences de températures d'ébullition des différents composés présents, on peut simplement chauffer pour les séparer, les plus volatils partant en premier. Seulement le comportement d'un mélange à l'ébullition n'est pas aussi simple que celui d'un corps pur. Pour l'étudier, on va avoir recours à un outil appelé diagrammes binaire. Nous allons donc nous intéresser à l'application des diagrammes binaires à la distillation.

1 Mélanges binaires

1.1 Définition et description

Un **mélange binaire** est un mélange de deux constituants qui ne réagissent pas entre eux. On peut par exemple citer l'exemple de l'eau avec l'éthanol.

Pour décrire parfaitement un tel mélange, il faut donc indiquer dans quelles proportions chaque espèce est présente. Pour cela on utilise **la fraction molaire** : c'est le rapport entre la quantité de matière d'un composé du mélange et la quantité de matière totale du mélange. Dans le cas d'un mélange binaire eau-éthanol, la fraction molaire de l'eau est donc définie comme :

$$x_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{éthanol}} \quad (1)$$

Par définition on a alors :

$$x_{eau} + x_{éthanol} = 1 \quad (2)$$

De la même manière on peut définir la fraction massique des composants constituant un mélange binaire comme un rapport cette fois non de quantités de matière mais de masses. Dans le cas de notre mélange on aurait alors :

$$w_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{éthanol}} \quad (3)$$

En utilisant la relation reliant la quantité de matière et la masse, on peut passer d'une fraction massique à une fraction molaire de la manière suivante :

$$x_{eau} = \frac{\frac{w_{eau}}{M_{eau}}}{\frac{w_{eau}}{M_{eau}} + \frac{w_{éthanol}}{M_{éthanol}}} \quad (4)$$

Ainsi si on réalise un mélange binaire avec 1 kg d'eau et 1 kg d'éthanol, celui-ci correspond à une fraction massique en eau $w_{eau} = 0,50$ et une fraction molaire en eau $x_{eau} = 0,72$

1.2 Changement d'état d'un mélange binaire

En première, on a vu la notion de température de changement d'état d'un corps pur : un corps pur change d'état à température constante pour une pression donnée. Par exemple, la température de vaporisation de l'eau sous pression atmosphérique est de 100 °C.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants, le système ne présente cette fois pas une température de changement d'état bien définie mais plutôt une plage de températures dans laquelle le système est à la fois sous forme gazeuse et sous forme liquide. Cette plage de température, dans laquelle le système est dit 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 le mélange est totalement vaporisé. Si par contre on modifie sa composition afin d'obtenir une fraction molaire en éthanol de 0,1 alors le mélange sera diphasé pour une plage de température différente allant de 90 °C à 97 °C.

2 Diagrammes binaires liquide-vapeur

2.1 Principe

Afin de repérer graphiquement et rapidement l'état du mélange à une température et une composition donnée, on reporte pour chaque fraction molaire en un constituant les températures de début d'ébullition et de fin d'évaporation. De cette manière on va dessiner progressivement le diagramme binaire du mélange en faisant apparaître deux courbes : la **courbe d'ébullition** qui relie les points de début d'ébullition et la **courbe de rosée** qui relie les points de fin d'évaporation. **petit dessin au tableau**. Aux fractions molaires 1 et 0, les courbes d'ébullition et de rosée 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 c'est un mélange dans 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 molécules interagissent de la même façon entre elles indifféremment du fait qu'il s'agisse d'une molécule de A ou d'une molécule de B. Dans ce cas, le diagramme binaire liquide vapeur est de la forme suivante :

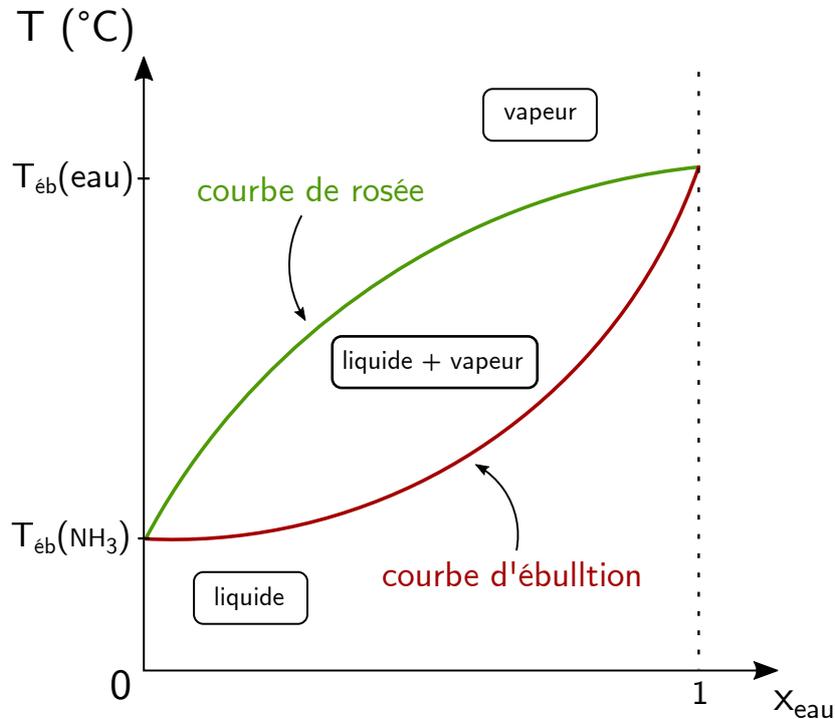


FIGURE 3 – Mélange idéal

Ce diagramme met alors en évidence trois zones distinctes : une zone où le mélange est entièrement vaporisé, une zone où le mélange est entièrement liquide et une zone où une phase gazeuse et une phase liquide coexistent. Le diagramme permet alors de savoir, lorsque l'on est dans cette dernière phase, quelles sont les compositions de la phase gazeuse et de la phase liquide. Pour le lire, on utilise le théorème de l'horizontale. Pour un point situé dans la zone biphasique, on trace l'horizontale passant par ce point puis on détermine les points d'intersection de cette horizontale avec les courbes d'ébullition et de rosée. L'abscisse du point d'intersection avec la courbe de rosée donne alors la composition de la phase gazeuse et celle du point d'intersection avec la courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide. **Prendre un exemple avec le diagramme choisi**

Le diagramme permet aussi facilement de déterminer à quelle température on va former la première bulle de vapeur par chauffage ou la première goutte de liquide par refroidissement. **Expliciter dans le cas de la composition choisie précédemment**

On voit par lecture du diagramme que la première bulle de vapeur formée par chauffage sera plus riche en composé le plus volatil (i.e. celui avec la température d'ébullition la plus basse) que le liquide. Ainsi, on arrive à intuitiver le principe de distillation des mélanges binaires : en évaporant le mélange, on modifie sa composition. On verra donc juste après comment on peut tirer profit de cette propriété pour séparer les constituants d'un mélange binaire.

2.3 Mélanges à azéotrope

Si le cas des mélanges idéaux s'applique dans certains cas comme celui du mélange eau-ammoniac, ce n'est pas le cas de tous les mélanges binaires. Dans certains cas on obtient des diagrammes de la forme suivante :

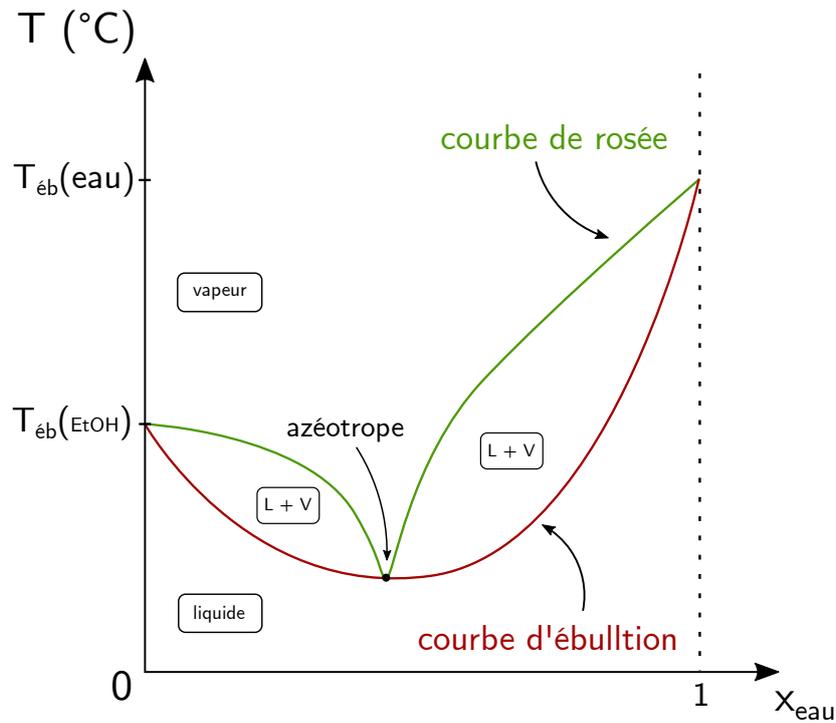


FIGURE 4 – Mélange à azéotrope

On voit apparaître ici un point de composition particulière appelé azéotrope pour lequel les courbes d'ébullition et de rosée s'intersectent. Ainsi, tout comme un corps pur, le mélange dans sa composition azéotrope se vaporise à température constante. La lecture du diagramme se fait alors selon les mêmes règles que dans le cas d'un mélange idéal. La seule différence est qu'il y a deux compositions possibles pour le mélange biphasique à une température donnée, en fonction de la composition globale.

3 Application à la distillation

L'objectif d'une distillation est de séparer les liquides d'un mélange, on parle aussi de rectification. Elle est notamment utilisée dans le processus de raffinage du pétrole pour séparer tous les hydrocarbures qui le composent. Au laboratoire, elle nous servira à séparer les constituants d'un mélange réactionnel, ou à purifier un liquide

3.1 Distillation simple

Dans le cas d'une distillation simple, on chauffe le milieu réactionnel. La séparation repose uniquement sur la différence de volatilité des deux constituants. Le milieu va libérer des vapeurs riches en le composé le plus volatils : leur composition est lue grâce à la règle de l'horizontale. Les vapeurs sont directement condensées dans un réfrigérant.

On a recours à la distillation simple pour séparer des constituants de températures d'ébullition très différentes, où lorsque l'un des deux est en large excès.

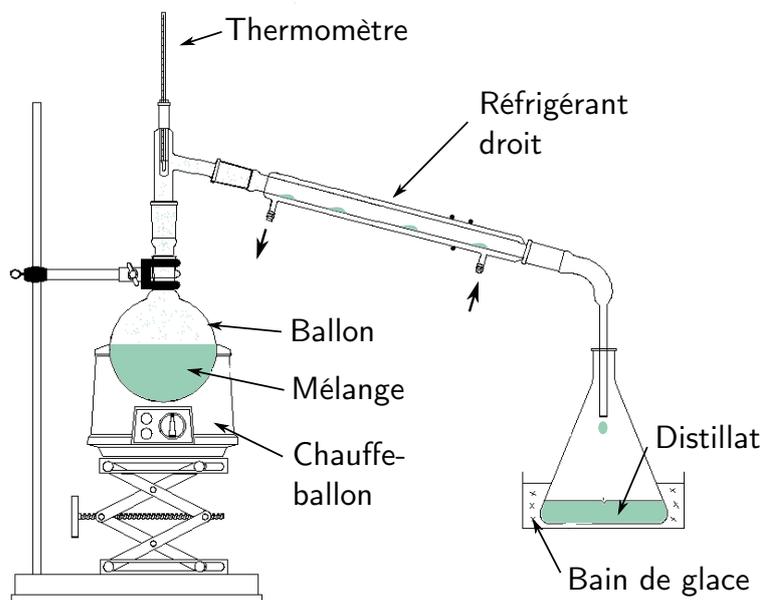


FIGURE 5 – Montage d'une distillation simple

3.2 Distillation fractionnée

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

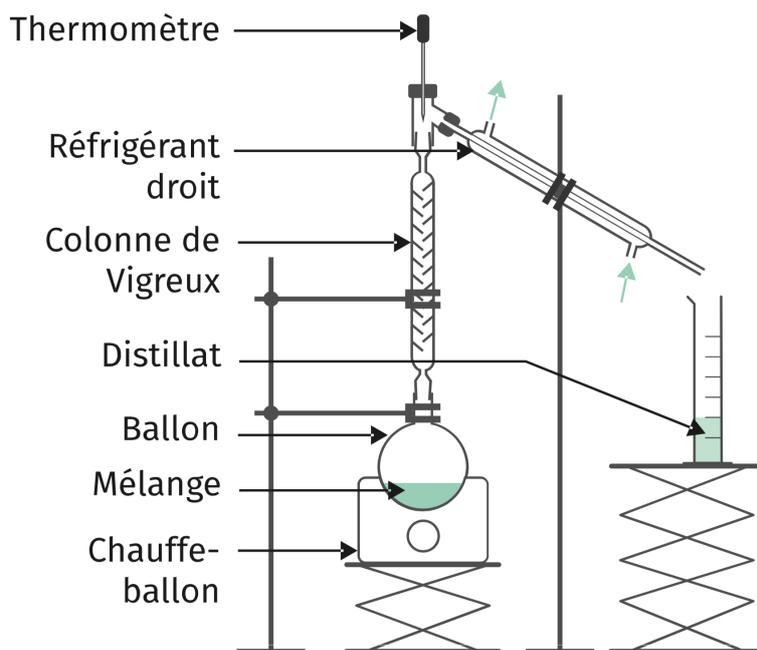


FIGURE 6 – Montage d'une distillation fractionnée

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

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 liquéfactions et de vaporisation. La fonction du garnissage est d'amener à l'équilibre la vapeur qui monte dans la colonne et son condensat. Une distillation fractionnée correspond en fait à une succession de distillations simples, on appelle **pouvoir séparateur** le nombre de distillations simples équivalent.



Distillation fractionnée du vin



⊖ 45 min

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

- Montrer le montage et le diagramme binaire eau-éthanol
- Faire le calcul du volume théorique de distillat et présenter le distillat obtenu
- Faire la mesure de densité du distillat, conclure sur sa pureté et sur le rendement de la distillation.

3.3 Efficacité d'une distillation

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

- sa hauteur : plus la colonne est haute, plus le nombre de paliers de recondensation sera élevé.
- sa géométrie : on aura intérêt à maximiser la surface d'échange entre les vapeurs et leur condensat.
- la présence ou non d'un corps de remplissage et sa nature
- son isolation thermique

Réaliser la distillation sous pression réduite présente aussi des avantages. Elle permet :

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

Conclusion

La distillation, associée à une bonne lecture des diagrammes binaires, est donc une méthode efficace de séparations de composés en phase liquide. Dans notre cas où le milieu est 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.

4 Questions

- Le vin est-il un mélange binaire ? Dans quelles conditions est valable cette approximation ?
- Comment passer de x à w ?
- Qu'entendez-vous par interactions équivalentes ?
- Dans quelles conditions peut-on considérer un mélange liquide ou gazeux comme idéal ?
- Quelle est la différence entre azéotrope et corps pur ?
- Pourquoi n'a-t-on pas des paliers bien marqués sur la courbe de distillation ?
- Y'a-t-il d'autres types de colonnes à distiller que celle de Vigreux ?
- Applications de la distillation ?
- Quel est le type de distillation dans la production d'alcool ?
- Comment gagner du temps sur une étape de distillation ?
- Quelles sont les applications de la distillation sous pression réduite ?
- Quel est l'ordre de grandeur de la variation de volume au mélange pour un mélange eau-éthanol ?

Question Valeurs de la République Comment s'apercevoir du harcèlement scolaire ? Comment prendre en charge la situation le cas échéant ?

5 Remarques

- La partie expérimentale était un peu pauvre, on pourrait rajouter une manip. Notamment on pourrait faire une distillation simple en parallèle de la distillation fractionnée pour avoir un point de comparaison.
- Donner plus d'exemples que seulement le mélange eau-éthanol. On peut aussi par exemple donner une application du mélange eau-NH₃ présenté.
- On peut aller un peu plus loin dans les exemples numériques pour être plus concret.
- Attention à donner au moins autant de chiffres significatifs que l'incertitude.