

LC-11-Distillation et diagrammes binaires (Lycée)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

-

Références

[1] Florence Girard and Jérôme Girard. *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre ! expériences et questions-réponses*. LMD Chimie. De Boeck, Louvain-la-Neuve, 2015.

🔗 [Cours SPCL 1er](#)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Mélange binaire	2
2.1	Fraction massique et molaire	2
2.2	Changement d'état d'un mélange binaire	3
3	Diagramme liquide-vapeur	3
3.1	Mélanges idéaux	3
3.2	Mélanges non idéaux	4
4	Application à la distillation	5
4.1	Distillation simple	5
4.2	Distillation fractionnée	5
4.3	Efficacité d'une distillation	7
5	Conclusion	7
6	Questions	8
7	Commentaires	8
8	Introduction	9

1 Introduction

Introduction pédagogique

Les élèves ont déjà eu la possibilité de voir la distillation simple (1er STL) et la distillation fractionnée en cours de chimie organique (1^{ère} STL) mais sans faire le lien avec les diagrammes binaires. Vus au cours précédent : *"La distillation est une méthode de purification des liquides et d'isolement des constituants d'un mélange. Elle est basée sur les différences de température d'ébullition du produit et des impuretés. Les liquides sont vaporisés les uns à la suite des autres par ordre de température d'ébullition croissante et sont récupérés dans des récepteurs distincts. Une distillation simple (voir le cours de 1^{ère}) permet d'éliminer un solvant volatil dans lequel est dissous un solide ou un liquide peu volatil. On lui préfère généralement la distillation fractionnée"* **Objectifs pour les profs**

- Réinvestir des connaissances de 1er à propos de la distillation fractionnée
- Mettre en évidence l'importance du rendement auprès des élèves
- Insister sur les termes d'ébullition commençante et de liquéfaction commençante pour mettre en évidence l'intervalle de température où se déroule le changement d'état pour des mélanges
- la fraction molaire/massique d'un composé est évidemment différent de sa fraction molaire/massique dans une phase en particulier (surtout si le système est biphasique)

Objectifs pour les élèves

- Décrire un système physico-chimique à partir de la fraction molaire ou massique des composées
- Exploiter un diagramme binaire : température d'ébullition des corps purs, compositions de la vapeur et du liquide en milieu biphasique
- Reconnaître un mélange idéal d'un mélange non idéal
- Prévoir la nature du distillat et du résidu d'une distillation fractionnée avec ou sans azéotrope
- Identifier les courbes et les domaines d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur dans le cas d'un mélange binaire homogène.

Activités pour les élèves

- réaliser la distillation fractionnée eau/acétone
- mesurer la température des paliers de la colonne de Vigreux

Leçon de fin d'année On peut utiliser un site de visualisation de diagramme binaire [ici](#).

Introduction générale

Vous avez déjà vu les propriétés des corps pur. Mais que ce passe-t-il dans le cas de mélange ? En effet lorsque l'on regarde la température du mélange au cours du temps lorsqu'il refroidit, on remarque des brisures de pentes anormales. On va donc étudier les mélanges de deux corps purs en fonction de la température. 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.

On montre sur ChimiGéné que les courbes d'analyse thermiques pour un mélange eau-éthanol montre un comportement différent des corps purs.

2 Mélange binaire

2.1 Fraction massique et molaire

On caractérise ces deux mélanges par leurs quantités de matière respectives en A et B. Prenons l'exemple d'un mélange eau-éthanol pour définir :

- la fraction molaire

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{éthanol}}}$$

- la fraction massique

$$w_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} + m_{\text{éthanol}}}$$

Elles vérifient :

$$x_{\text{eau}} + x_{\text{éthanol}} = 1 \quad \text{et} \quad w_{\text{eau}} + w_{\text{éthanol}} = 1 \quad (1)$$

On peut passer évidemment de l'un à l'autre à l'aide de la définition de la masse molaire d'une espèce chimique :

$$x_{\text{eau}} = \frac{\frac{w_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}}{\frac{w_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + \frac{w_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}}}$$

Si le mélange binaire présente plusieurs phases, on définit aussi des fractions molaires associées, ainsi, la fraction molaire d'eau en phase vapeur s'écrit :

$$x_{\text{eau}}^v = \frac{n_{\text{eau}}^v}{n_{\text{eau}}^v + n_{\text{éthanol}}^v}$$

Transition

On vient de construire des grandeurs telles qu'en connaître une permet de déterminer parfaitement la composition du système à quantité de matière totale connue. On va pouvoir maintenant s'intéresser aux propriétés physiques de ces mélanges.

2.2 Changement d'état d'un mélange binaire

Un mélange binaire est un mélange de deux composées qui ne réagissent pas entre eux. De plus, on se place sous les hypothèses suivantes :

- pression constante
- système fermé
- phases liquide et vapeur uniquement
- liquides miscibles

Une des propriétés fondamentale des mélanges binaires à retenir est qu'ils changent les températures de changement d'état en comparaison avec les corps purs associés. Pour l'illustrer, on peut reprendre l'exemple du mélange binaire eau-éthanol. On considère une expérience simple : avec une fraction molaire connue en eau liquide, on fait chauffer le mélange et on note les températures :

- d'apparition de la première bulle de vapeur T_v
- de disparition de la dernière goutte de liquide T_l

Un comportement de corps pur, comme l'eau par exemple, donnera une température identique dans les deux cas puisque on sait que le changement d'état d'un corps pur se fait à température fixée lorsque la pression l'est aussi. Voici de qu'on obtient :

x_{eau}	T_v	T_l
0	78.6°C	78.6°C
0.6	80.5°C	87.2°C
1	100°C	100°C

On en déduit que pour un mélange binaire, il peut exister une plage de température pour laquelle vapeur et liquide peuvent coexister, ce qui n'est pas le cas pour un corps pur.

On considère les courbes de refroidissement d'un mélange eau/éthanol dans une enceinte fermée pour différentes fraction molaire en eau : $x_{\text{eau}} = 1; 0; 0.5$. on donne la nature des phases sur chaque segment et à chaque rupture de pente. On montre globalement les courbes de refroidissement sur ChimiGéné.

Transition

Les différentes ruptures de pente lors du refroidissement correspondent expérimentalement à l'apparition de la première goutte d'eau et la dernière bulle de vapeur. Grâce à ces courbes de refroidissement permettent de construire ce qu'on va appeler dans la suite un diagramme de mélanges binaires.

3 Diagramme liquide-vapeur

3.1 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 : Ce diagramme met alors en évidence trois zones distinctes :

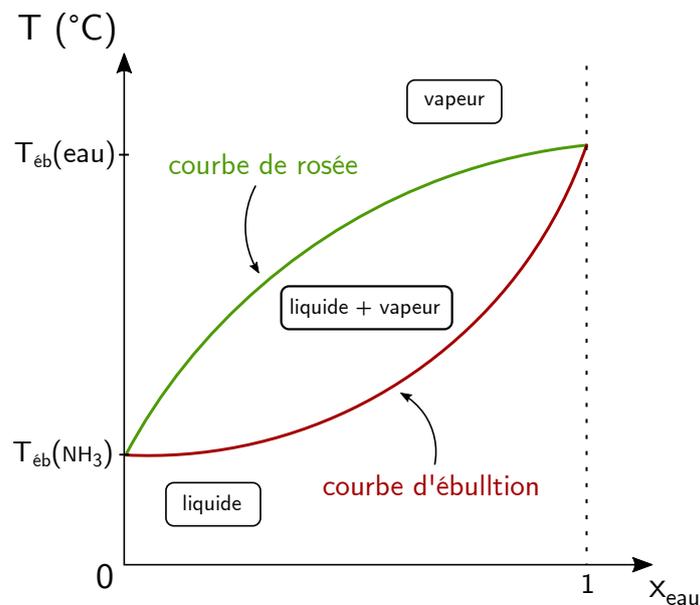


FIGURE 1 – Caption

- une zone où le mélange est entièrement vaporisé,
- une zone où le mélange est entièrement liquide
- une zone où une phase gazeuse et une phase liquide coexistent.

Ces zones sont alors séparées par la courbe d'ébullition (courbe de début de vaporisation du liquide) et la courbe de rosée (apparition de la première goutte de liquide).

Le diagramme permet alors de savoir quelles sont les compositions de la phase gazeuse et de la phase liquide à une composition donnée. 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.

On donne l'exemple d'un mélange eau-éthanol à l'aide de ChimiGéné. 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 eau éthanol précédemment. On fait la courbe de refroidissement en mettant des repères sur le diagramme binaire.

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.

3.2 Mélanges non idéaux

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. On va voir sur ChimiGéné pour un mélange avec un maximum on prend eau et acide nitrique ; pour avoir un minimum on prend eau-éthanol. On remarque que pour eau-éthanol c'est pas hyper évident du coup on montre mieux avec le schéma qui suit.

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 azéotropique 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.

On peut aussi refaire un théorème de l'horizontale sur les diagramme à double fuseaux pour insister si on a le temps.

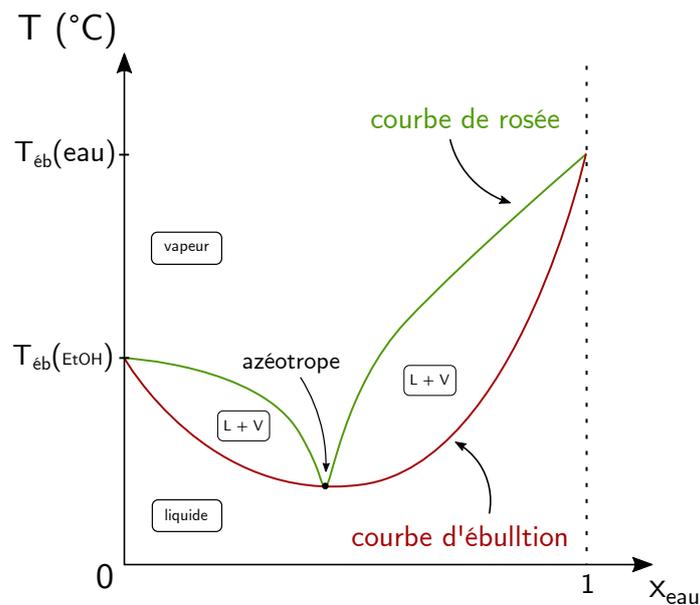


FIGURE 2 – Mélange non idéal à minimum

Transition

On remarque que ce soit des mélanges idéaux ou non, à une composition du système physico-chimique fixée, la composition de la première bulle de vapeur s'enrichit en l'un des composés. Cela signifie que l'on peut chauffer le système et récupérer les vapeurs pour concentrer une des espèces.

4 Application à la distillation

4.1 Distillation simple

Principe : on raisonne sur un système ouvert i.e. il peut y avoir des échanges de matière avec l'extérieur.

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.

4.2 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. Au fur et à mesure que la vapeur monte, elle s'enrichit en le composé le plus volatil. Le liquide dans le ballon s'enrichit lui en le composé 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.

Manip' : Distillation du mélange eau-éthanol.

Le contexte de la manipulation est la distillation du vin. Ici, on va faire notre propre mélange eau-éthanol pour connaître le rendement de la distillation fractionnée. On prélève tout avec de la verrerie jaugée. On fait le montage blabla. On monte le montage de la distillation fractionnée devant eux.

On a préparé en préparation la droite d'étalonnage qui exprime le volume molaire du mélange en fonction de la la fraction molaire en éthanol.

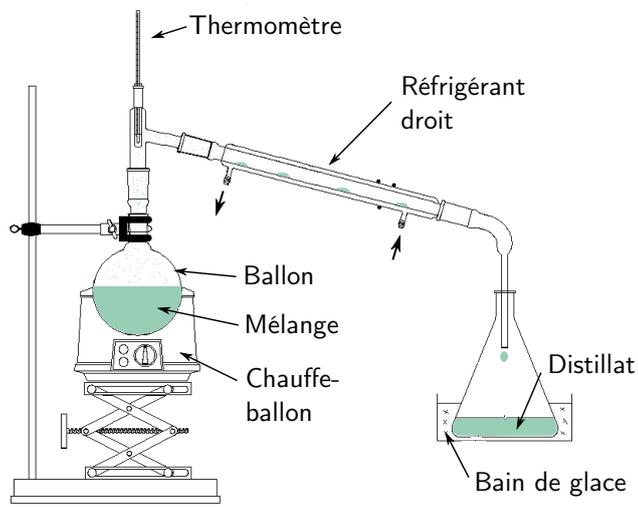


FIGURE 3 – Schéma de la distillation simple

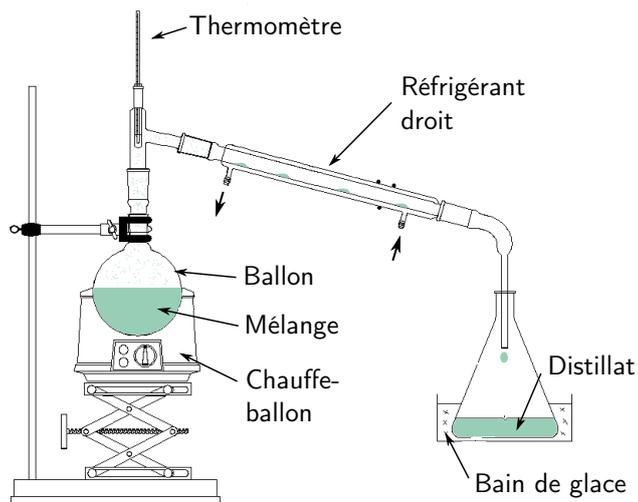


FIGURE 4 – Schéma du montage de la distillation fractionnée

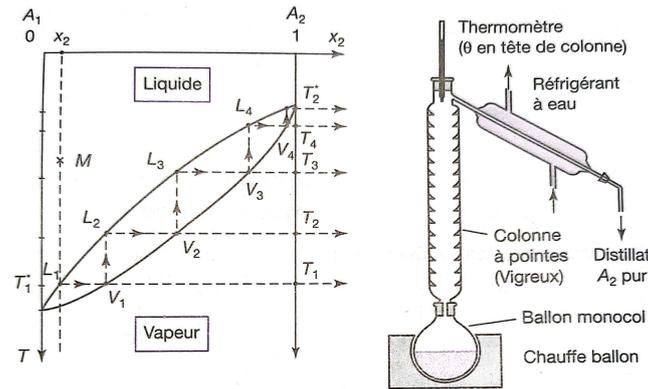


FIGURE 5 – Principe de la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Vigreux. (Tec et doc)

Manip' : Etalonnage du volume molaire

[1] p.305 Si on a le temps pendant la leçon, on fait un point devant eux.

4.3 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.

5 Conclusion

On peut appliquer ces méthodes pour purifier et séparer des espèces chimiques.

La distillation fractionnée est une méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide par changement d'état liquide-vapeur.

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, comme lorsque l'on fait une hydrodistillation (vu plutôt dans l'année).

6 Questions

- technique de séparation, technique de la distillation simple en première déjà,
- quelle sous partie du programme nous trouvons nous ? systèmes et procédés
- autre technique de séparation connues par les élève ? oui décantation,
- système ou vert/système fermé : justifier ce choix ?
- pourquoi choisir le refroidissement et pas chauffer le mélange ? plus facile expérimentalement d'avoir des variations faibles
- présentation de la colonne et du diagramme, quelle est la difficulté ? comment les guider ? quand on monte dans la colonne la température diminue donc on voit bien les correspondances
- est ce que tu peux contextualiser un peu plus le choix de cette expérience ? application de l'éthanol pour obtenir des biocarburants, solvants en chimie organique
- comme on produit de l'éthanol à l'échelle industrielle ? pourquoi il est dans l'eau ?
- mélange avec que de l'eau, des raisons sur le choix de ces différents mélanges binaires ? restreindre le nombre totale d'exemple et se restreindre à des molécules qui connaissent auxquelles sont familiers
- comment guider les élèves qui ont du mal à placer les phases sur le diagramme ? faire bouillir de l'eau, c'est a temperature élevé, donc on place vapeur puis liquide et celle qui reste c'est celle biphasée
- c'est quoi le lien entre variance et les diagramme binaires ? la variance nous donne le nombre de paramètres que l'on peut fixer expérimentalement pour étudier notre système
- comment justifier aux élèves qu'ici on travaille en fraction et pas en concentration ? solvants avec des espèces en quantité plus faible ce qui n'est pas le cas ici, puisqu'on a des quantités entre les deux composées du même ordre de grandeur.
- interaction entre les particules, extremun = azéotrope, les interaction entre les deux espèces sont moins stabilisantes si on a un minimum
- on a un azéotrope eau/éthanol mais pas pour le mélange eau/méthanol non, pourquoi ? interaction de van der waals : keesom (dipole permanent, dipole permanent) moment dipolaire différent
- j'ai pas entendu la question mais la réponse c'est le diagramme a miscibilité nulle
- on utilise ces diagrammes pour des hydrodistillations, est ce qu'il les voit ?
- comment tu as estimé les incertitudes sur le volume ?
- titrage oxydo-reduction pour connaitre la quantité exacte d'eau ou d'éthanol
- ou on mesure l'indice de réfraction du liquide
- comment le réfractomètre fonctionne ?
- travaux en groupe d'élève comment tu fais pour constituer les groupes ? il y a des groupes avec des écarts de niveau comment tu fais ? comment faire pour que ces inégalités de niveau soient bénéfiques ?

7 Commentaires

- faire plus de lien entre expériences et résultats, notamment pour introduire les courbes de refroidissement et le diagramme binaires : expérimentalement on mesure pour différentes fractions molaire les courbes de refroidissement et on repère les ruptures de pente
- tracer soi-même les courbes de refroidissement et montrer que l'on a une plateau et des ruptures de pente
- meilleure contextualisation, toutes les techniques de séparation ont déjà été faites donc on peut introduire la dessus, extraction de deux liquide non miscibles mais dans le cas ou c'est miscibles, en pétrochimie, toutes les molécules sont miscibles donc comment on peut faire ? photo des colonnes en pétrochimie.
- on va travailler sur des mélanges donc pour les caractériser on peut avec la fraction

- contextualiser l'expérience
- pas de flagellation publique
- mélange non idéaux mais pas forcément avec un azéotrope
- exemple numéro 1 avec un non idéal c'est pas ouff
- même moment dipolaire pour les deux, les chaînes apolaires plus grande, interaction de london
- oxyde l'éthanol au permanganate et on dose l'excès (dosage indirect)
- rendement ?
- production microbienne d'éthanol ; eau de vie
- incertitudes à faire plus proprement avec ce qu'ils font avec les outils qui leur sont donnés
- distillation acétone/eau pour faire un mélange un seul fuséau : contextualisation : production en milieu biosourcée, acétone sèche pour les solvants, recycler les poubelles (eau / acétone)
- chimigène
- on peut comparer distillation simple et fractionnée
- reprendre les connaissances de redox via un titrage indirect à la fin
- parler des activités documentaires et des choix qui ont été faits dans l'intro péda ça montre que l'on a lu le programme
- mettre dans les pré-requis la distillation simple, peut être

8 Introduction

le but est de savoir séparer deux constituants dans une solution. un corps pur change d'état à température fixée. ici on s'intéresse à un mélange de deux corps purs, connaître le comportement.

BO

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. - Dédire 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 6 – Tle SPCL