

Distillation et diagrammes binaires

Niveau : lycée (Terminale STL-SPCL)

Prérequis : corps purs, changements d'états

Biblio : http://pedagogie.ac-limoges.fr/physique-chimie/IMG/pdf/systemes_procedes.pdf, Hachette SPCL Terminale, Tout-en-un Chimie PC, Techniques expérimentales.

Expériences : mélanges eau-huile-sirop, distillation fractionnée et analyse mélange eau-éthanol (10%)

Intro : la distillation est utilisée en industrie pour produire des alcools forts (rum, whisky...), raffiner le pétrole ou extraire des huiles essentielles. Présenter montage et lancer distillation, c'est un mélange binaire, on y reviendra plus tard une fois qu'on aura introduit les points théoriques nécessaires.

I – Mélange binaire

1) Définition

Un mélange binaire est une solution constituée de 2 corps purs, miscibles ou non, on peut alors avoir des mélanges hétérogènes (manip eau et huile) ou homogènes (manip eau et sirop). Si les mélanges hétérogènes semblent être séparables assez aisément (décantation), on va se demander comment séparer les constituants d'un mélange homogène. Une grandeur qui nous intéresse est la **fraction molaire** : $x_{\text{eau}} = n_{\text{eau}} / n_{\text{tot}}$ et $x_{\text{eth}} = n_{\text{eth}} / n_{\text{tot}}$ avec $n_{\text{tot}} = n_{\text{eau}} + n_{\text{eth}}$ d'où $x_{\text{eau}} + x_{\text{eth}} = 1$, ou fraction massique si on a plutôt accès à des masses ($w_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} / m_{\text{tot}}$ et $w_{\text{eth}} = m_{\text{eth}} / m_{\text{tot}}$ et alors $w_{\text{eau}} + w_{\text{eth}} = 1$). On a des grandeurs sans dimension et il suffit de connaître l'une pour connaître l'autre.

2) Analyse thermique

On sait que les corps purs changent d'état, notamment les liquides qui bouillent à leur température d'ébullition, exemple de l'eau qui bout à une température constante sous la pression atmosphérique **slide**, présenter courbes (on chauffe à flux de chaleur constant) et différentes températures d'ébullition. Si on fait de même avec un mélange eau éthanol, ça ne se fait plus à température constante : dessiner courbe au tableau, première rupture de pente lorsque la première bulle de vapeur apparaît, seconde lorsque la dernière goutte de liquide disparaît, tout est alors gazeux. Si on se place à pression constante, ces courbes vont nous permettre de construire un nouvel outil très utile pour analyser les mélanges binaires.

II – Diagramme binaire isobare

1) Construction

Tracer courbes d'analyse thermique pour deux liquides (eau et méthanol) supposés totalement miscibles en prenant $w_m = 0, 0.5, 0.8, 1$ et construire fuseaux. Zones L, V, L+V, la **courbe d'ébullition** marque la température à laquelle un mélange binaire homogène liquide se met en ébullition à toute fraction massique (première bulle), la **courbe de rosée** marque la température à laquelle un mélange binaire homogène gazeux se liquéfie à toute fraction massique (première goutte).

2) Lecture

Déjà on peut savoir les températures d'ébullition et de liquéfaction à composition donnée mais on a aussi le **théorème de l'horizontale** : on part d'un mélange liquide de fraction massique w_L et on le chauffe, il va se mettre à bouillir au niveau de la courbe d'ébullition et on pourra

connaître la composition wV de la vapeur produite en traçant une ligne horizontale depuis le point sur la courbe d'ébullition jusqu'à la courbe de rosée, le faire. Si on revient à l'éthanol (afficher diagramme Chimgene), on remarque une forme particulière, le mélange comporte un **azéotrope** : il existe une composition pour laquelle le mélange s'évapore à température constante, repérer composition et commenter. **Slide**, la composition qu'on utilise pour la distillation n'est pas celle de l'azéotrope.

III – Application à la distillation

1) Distillation simple

Une distillation est une opération de séparation de constituants d'un mélange basée sur la différence de température d'ébullition de ces derniers, rappel 100°C pour l'eau et 78°C pour l'éthanol. Lors d'une distillation simple **slide** on porte à ébullition le mélange eau-éthanol de fraction massique wL1, d'après le théorème de l'horizontale la vapeur produite lorsque l'ébullition commence a une fraction massique $wV_1 > wL_1$, la vapeur est enrichie en alcool, c'est l'intérêt de la distillation. Si on continue à chauffer (on monte) le liquide s'appauvrit en alcool $wL_2 < wL_1$ mais la vapeur aussi $wV_2 < wV_1$, ainsi si on continue le distillat (vapeur reliquifiée) sera appauvri (et si on fait tout bouillir le distillat aura la même composition que le liquide initial). Pour le mélange à 10% on constate que le distillat ne dépassera pas une pureté de 40% donc on peut imaginer qu'on récupère le distillat et qu'on le distille à nouveau.

2) Distillation fractionnée

C'est le principe de la distillation fractionnée **slide** où à l'aide d'une colonne de Vigreux on réalise des paliers de distillation (faire schéma) : la vapeur se liquéfie sur chaque pic froid, est chauffée par la vapeur qui monte donc se remet en ébullition et ainsi de suite, montrer ce qu'il se passe dans le diagramme. On aura donc un distillat enrichi, sa fraction massique est contrôlée par la température en tête de colonne (dernier palier) et si elle est proche de la température d'ébullition de l'éthanol alors on aura un distillat proche de 100% de pureté d'où l'intérêt d'une longue colonne. On récupère le distillat à la pipette, on mesure la masse volumique et à l'aide d'une table on la relie à la fraction massique en éthanol du distillat.

Conclusion : on a également parlé du méthanol, qui est toxique, il est présent dans les mélanges eau-alcool et se vaporise plus tôt que l'éthanol donc dans la pratique on ne récupère pas les premières vapeurs (notes de tête). **Slide** les diagrammes binaires permettent de comprendre l'intérêt de la distillation qu'on utilise depuis longtemps et dont les applications sont multiples.

Questions : raffinerie, huiles essentielles, mélange vs solution, méthode de détermination de fraction massique en alcool, incertitudes, choix du mélange, mélanges binaires dans le supérieur.