

Distillation et diagrammes binaires

Niveau : Lycée

Prérequis : notions de phase et changement d'état, mélange & corps pur, fraction molaire/massique

Expérience : lancer la distillation fractionnée pour que les premières gouttes apparaissent pendant la leçon, avec un mélange de 4% d'éthanol.

Introduction

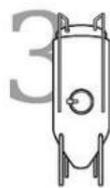
Dans cette leçon nous allons nous intéresser au procédé industriel de fabrication du whisky.



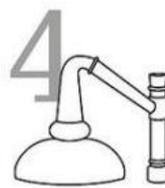
Préparation



Brassage



Fermentation



Distillation



Vieillissement



Mise en bouteille

Le whisky est issu de l'orge. Il est d'abord récolté, broyé et mélangé à de l'eau chaude. La fermentation consiste ensuite à convertir le sucre en alcool. Après 3-4 jours, le liquide résultant contient 4% d'alcool, c'est de la bière. Puis on réalise une distillation, et c'est cette étape qui va nous intéresser particulièrement : cela permet de séparer l'eau et l'alcool. Enfin on laisse vieillir en fût et on met en bouteille. A consommer avec modération bien entendu !

I Composition du mélange

Le mélange étudié est composé d'eau et d'éthanol, on parle de mélange binaire.

Sur diapo : l'eau et l'alcool sont totalement miscibles et aucune réaction ne se produit (montrer le bécher).

Rappels : fractions molaire et massique

$$x_{éth} = \frac{n_{éth}}{n_{total}} = \frac{n_{éth}}{n_{éth} + n_{eau}} \text{ et } w_{éth} = \frac{m_{éth}}{m_{total}} = \frac{m_{éth}}{m_{éth} + n_{eau}}$$

$$x_{eau} + x_{éth} = 1 \text{ et } w_{eau} + w_{éth} = 1$$

$$m = n * M$$

Pour avoir 4% d'éthanol, soit $w = 10,3\%$ il faut 15g d'éthanol pour 131g d'eau.

Lorsque l'on veut réaliser une distillation, une séparation de l'eau et de l'éthanol dans notre cas pour obtenir de l'éthanol pur, on va jouer sur la relation entre les propriétés du mélange et la température de chauffe. Un outil utile pour comprendre ce que l'on fait dans l'industrie est le diagramme binaire.

II Diagrammes binaires isobares

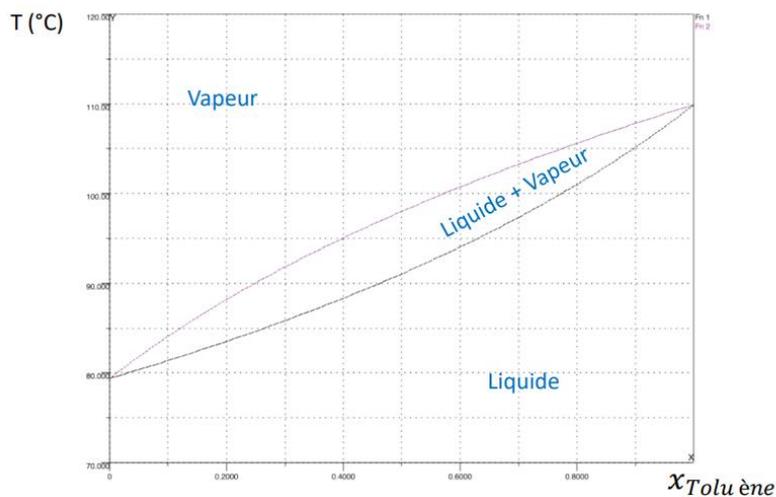
Isobare signifie que l'on se place à pression constante. Ici on s'intéresse aux propriétés du mélange en fonction de la température. Au niveau industriel, on chauffe le mélange et on joue sur les différences de température d'ébullition des composants pour récupérer ce qui nous intéresse.

Par exemple, si on chauffe un mélange binaire initialement dans une phase liquide, on sait qu'il va se transformer en vapeur, et c'est exactement ce que nous allons étudier ici : l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange eau-éthanol.

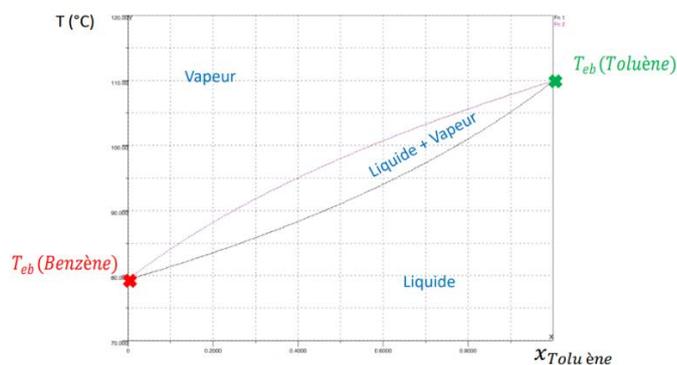
Un diagramme binaire liquide-vapeur est une représentation graphique de la température en fonction de la composition du mélange qui nous renseigne sur les phases des constituants de ce mélange. En abscisse on choisit la fraction molaire d'un constituant ou de l'autre.

1) Mélange idéal

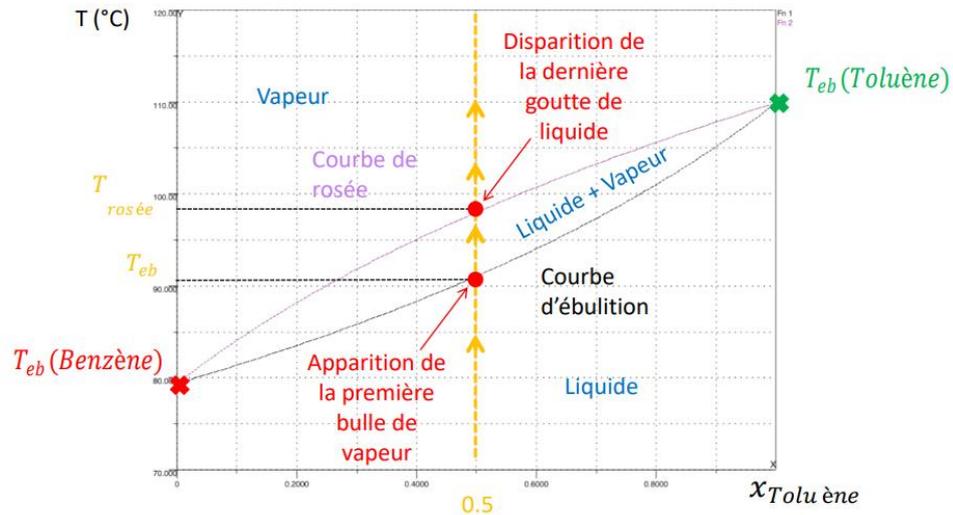
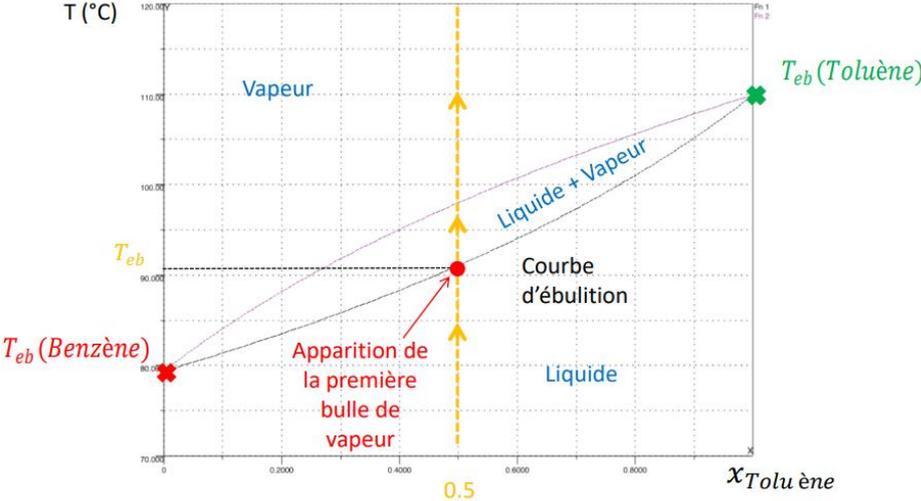
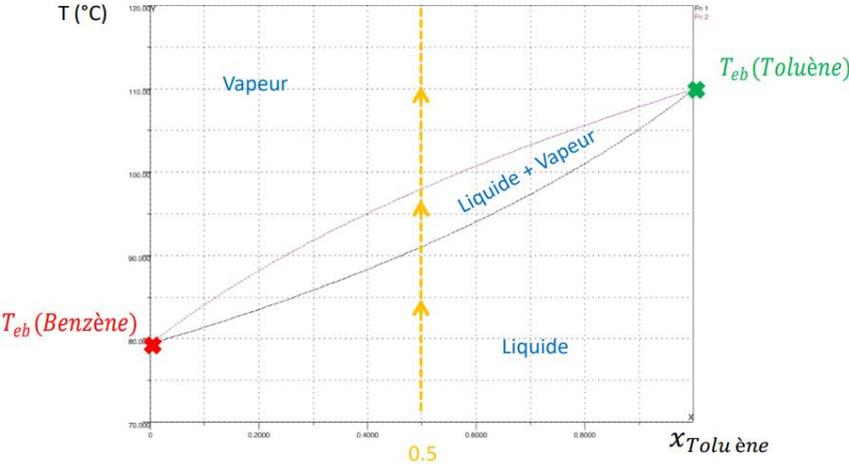
On s'intéresse dans un premier temps au diagramme binaire du benzène et du toluène, plus simple que celui de l'eau et de l'éthanol.



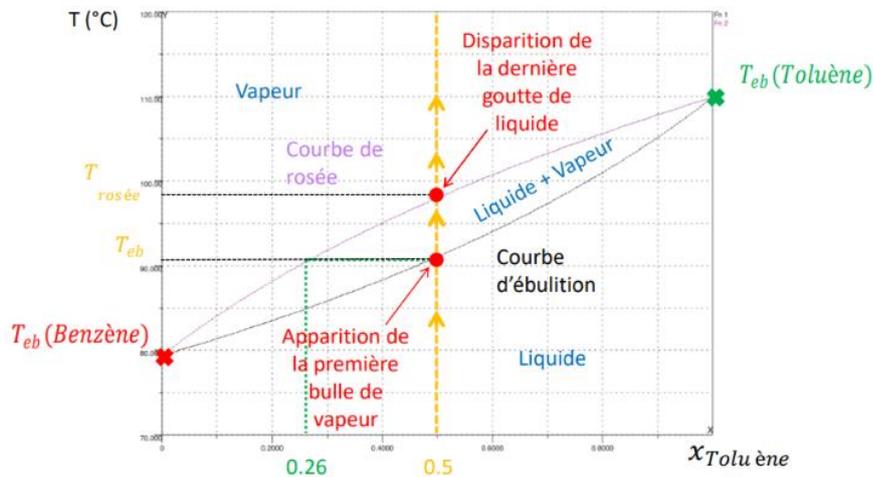
On place d'abord les températures d'ébullition des deux constituants :



On considère un mélange dont la fraction molaire des constituants vaut 0,5. Sur le diagramme, on voit deux courbes caractéristiques : la courbe d'ébullition, qui correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur et la courbe de rosée, qui correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide.



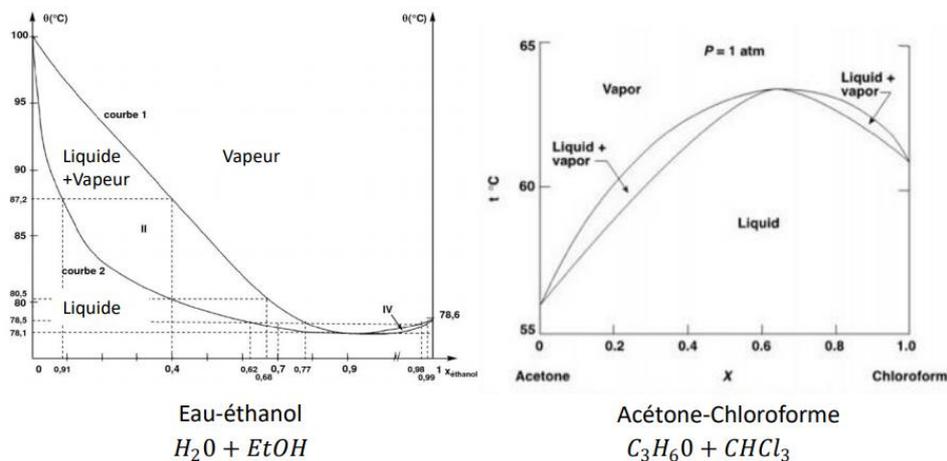
Pour trouver la composition du mélange, on part d'une fraction molaire donnée (ici 0,5) à une température donnée et on suit l'horizontale jusqu'à l'une des deux courbes. Par exemple, on se place sur le point correspondant à l'apparition de la première bulle de vapeur et on suit l'horizontale jusqu'à la courbe de rosée : on lit $x = 0,26$. La première bulle de vapeur est donc constituée à 26% de toluène et à 74% de benzène.



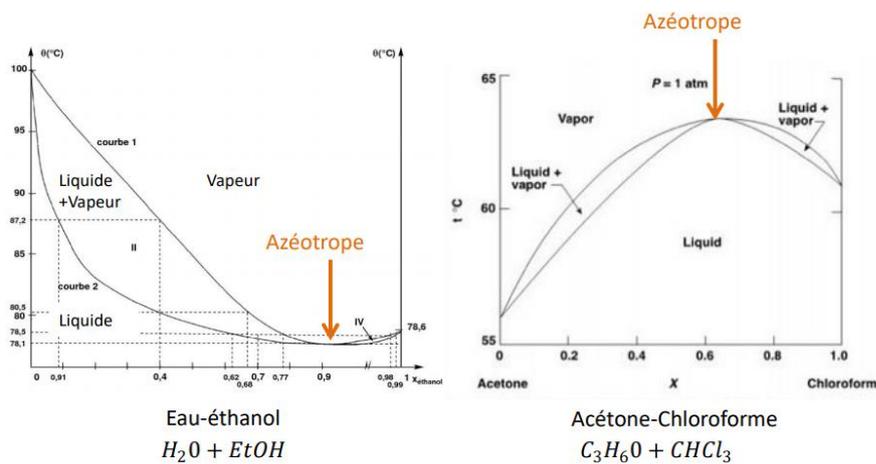
Il est important de retenir que la bulle n'est pas pure bien que la température d'ébullition du benzène soit plus faible que celle du toluène. On aurait pu penser que en chauffant, tout le benzène se vaporisait, puis le toluène restait liquide, jusqu'à sa température d'ébullition, ce n'est pas le cas !

2) Écart à l'idéalité

Revenons au mélange eau-éthanol et considérons également le mélange acétone-chloroforme.



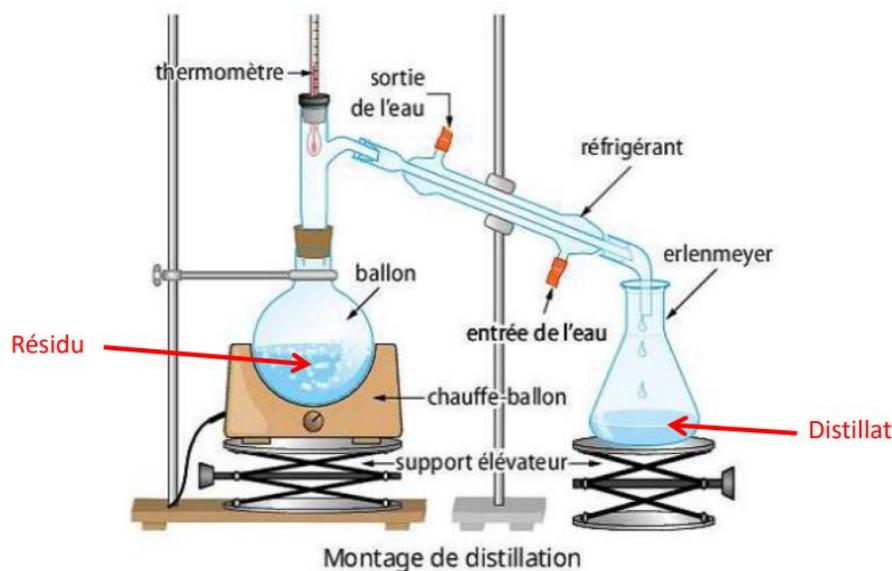
On voit que les courbes de rosée et d'ébullition se croisent en un point particulier appelé azéotrope. Le mélange en ce point se comporte comme un corps pur, en effet il n'existe qu'une seule température où l'on a un équilibre diphasique à cette fraction molaire.



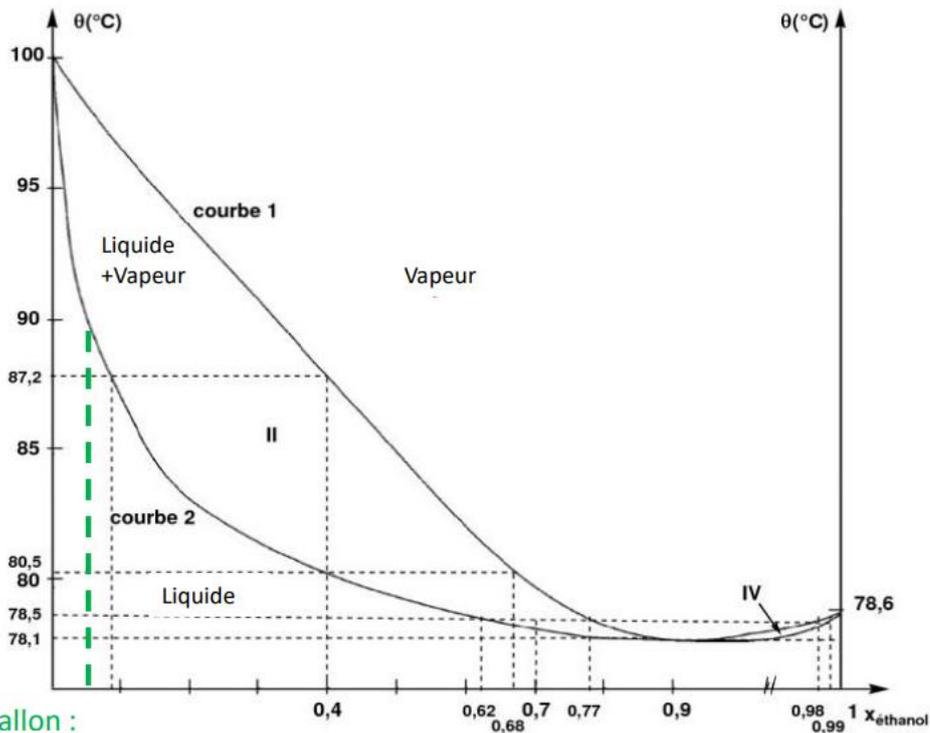
III Distillation d'un mélange binaire

La distillation est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène.

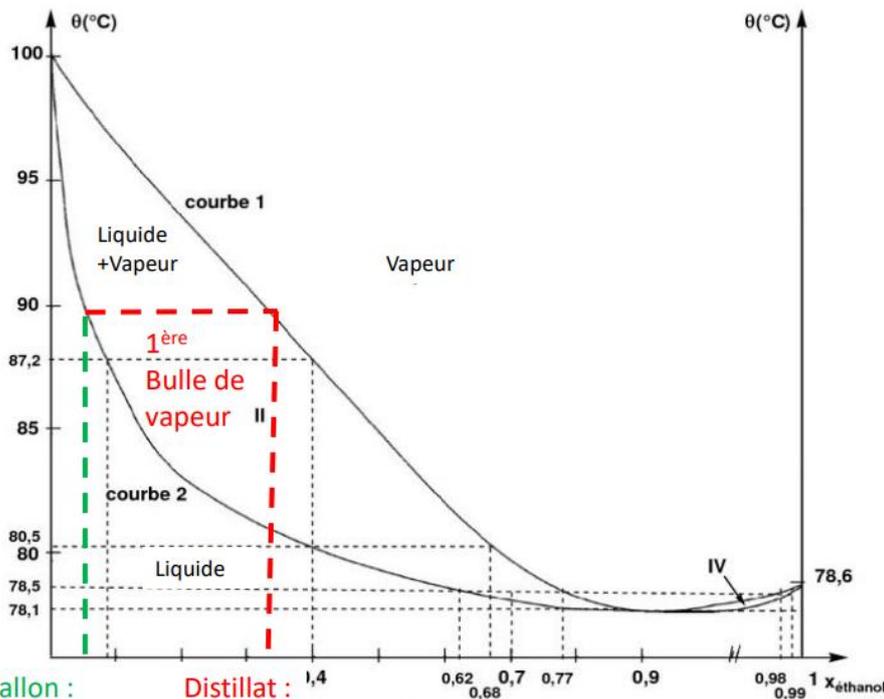
1) Distillation simple



Le mélange est chauffé et étant donné que la température d'ébullition de l'éthanol est inférieure à celle de l'eau, les vapeurs d'éthanol s'échappent et sont récupérées dans le réfrigérant (condenseur).



Ballon :
 $x_{0B} = 4\% = 0.04$

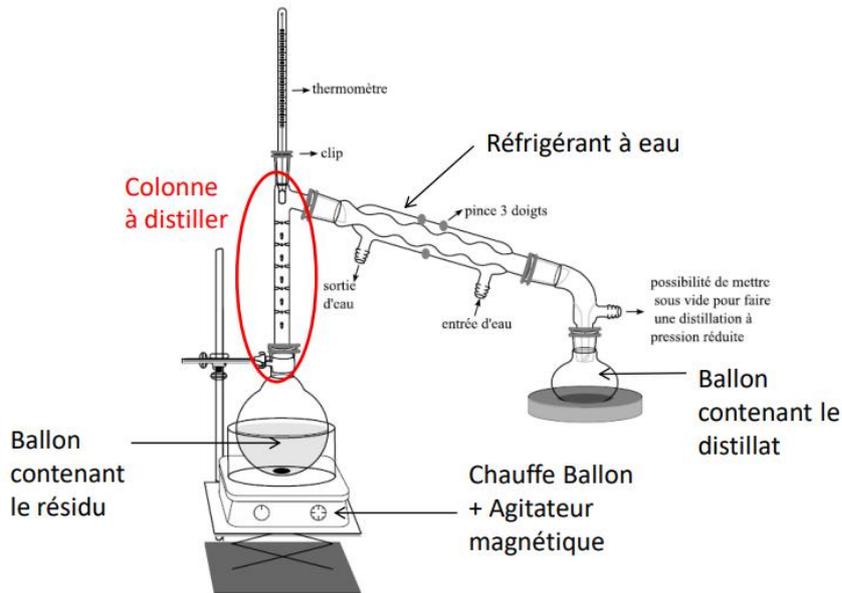


Ballon : $x_{0B} = 4\% = 0.04$
 Distillat : $x_{0R} = 37\% = 0.37$

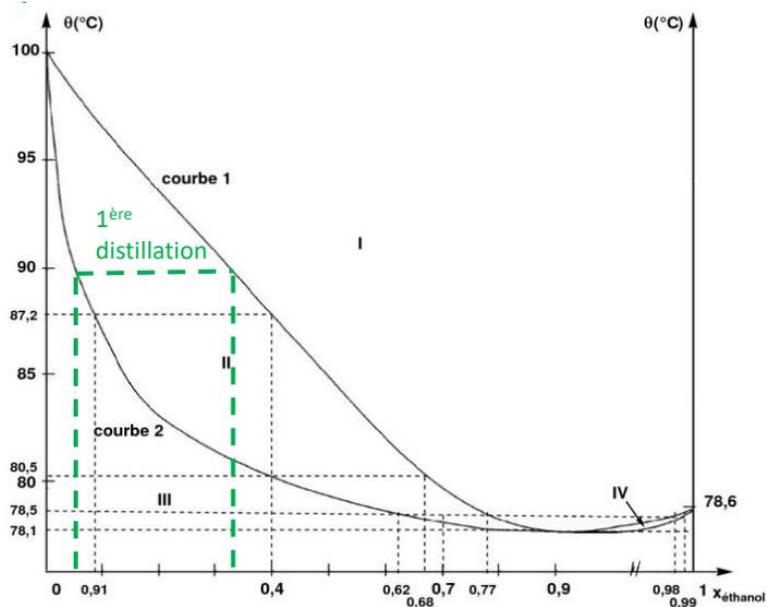
L'intérêt de la distillation simple est d'isoler un composant d'un autre si leurs températures d'ébullition sont très différentes. Pour le whisky, lorsque l'on réalise la distillation d'une solution d'alcool à travers une distillation simple, le distillat obtenu aura une plus grande concentration d'alcool mais sera tout de même constitué d'eau. Il faut donc distiller de nouveau cette solution afin d'obtenir une concentration en alcool plus élevée surtout si on désire atteindre un volume d'alcool de 80% au plus.

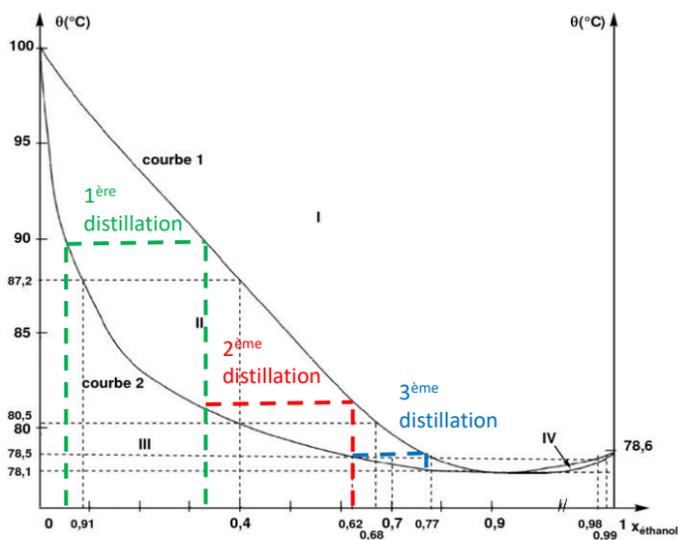
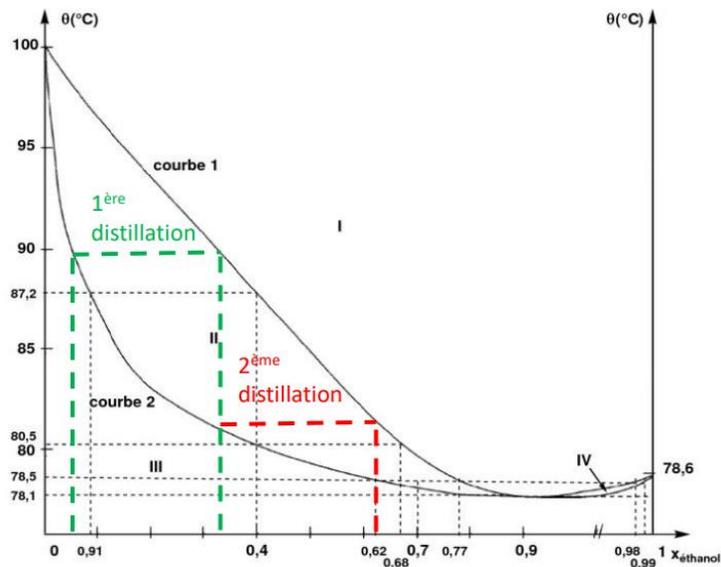
Plus les températures d'ébullition sont proches, moins la distillation simple est efficace. Dans ce cas on a recours à une autre technique de distillation : la distillation fractionnée.

2) Distillation fractionnée



La distillation fractionnée consiste en une suite de distillations élémentaires dans une colonne à distiller : une colonne de Vigreux. Les distillations élémentaires se font au niveau des « plateaux » de la colonne.





Remarque : on comprend pourquoi l'alcool vendu en pharmacie est à 96% au maximum. L'éthanol absolu est plus difficile à produire, son coût est donc bien plus élevé.

Le nombre de plateaux théoriques que comporte une colonne pour séparer totalement les 2 constituants est égale au nombre de paliers qui apparaissent dans le diagramme binaire.

3) Efficacité de la distillation

Expérience : on réalise des mélange eau-éthanol en proportions différentes, puis on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange, ce qui nous permet d'obtenir une courbe d'étalonnage. On récupère les distillats obtenus après distillation simple et distillation fractionnée et on mesure leur indice de réfraction (réfractomètre d'Abbe).

Conclusion

Nous avons vu la distillation simple et la distillation fractionnée. La distillation simple est efficace si les températures d'ébullition des constituants sont suffisamment éloignées, la distillation fractionnée est inutile dans ce cas, on l'utilise plutôt lorsque les températures d'ébullition sont proches comme pour le mélange eau-éthanol.

Bibliographie

-Chimie générale et expérimentale : tout pour réussir les TP aux concours, Jonathan Piard

-Techniques expérimentales en chimie, A.S Bernard

-<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/>

Questions

- Influence des plateaux sur la distillation fractionnée ?
➔ Le nombre de plateaux influe sur la composition finale. En effet, le nombre de plateaux correspond au nombre de paliers qu'il y aura sur le diagramme binaire. On peut ainsi choisir la composition finale.
- A quoi ça peut servir de modifier la pression ?
➔ Si on regarde un digramme (P,T), on constate que si on diminue la pression, on diminue la température d'ébullition. De plus, cela permet de ne pas avoir à trop chauffer et donc cela permet de ne pas détruire les composés qui sont sensibles à la chaleur. Aussi, cela permet d'utiliser les moyens de chauffage classique.
- Quelle est l'allure de la courbe d'analyse thermique pour le résultat de la distillation simple ?
➔ Le distillat obtenu n'est pas pur, ni à la composition de l'azéotrope donc il y aura une rupture de pente.
- Pourquoi une goutte peut passer d'un plateau à l'autre dans la distillation fractionnée ?
➔ On se sert du caractère exothermique de la condensation de la goutte. A chaque plateau, la nouvelle goutte qui arrive et qui se condense, transmet son énergie aux gouttes déjà présentes sur le plateau qui ainsi passent au plateau du dessus.
- De quoi dépend l'indice de réfraction ?
➔ Il dépend de la longueur d'onde, c'est pourquoi les prismes présent dans l'appareil permettent d'en sélectionner une. Il dépend aussi de la température, il diminue de $4,5 \cdot 10^{-4}$ quand la température augmente de 1°C .