

LC 11 : Distillation et diagrammes binaires.

Elio Thellier & Dihya Sadi

En bleu, à dire à l'oral

En magenta, bon à savoir mais ni à dire ni à écrire

Introduction

Dès le début, on lance les distillations pour que les premières gouttes apparaissent pendant la leçon, avec un mélange de 4%*vol* d'éthanol. Je lance dès maintenant le chauffage de l'expérience que je vous présenterai plus en détail par la suite.

The basic process of Whiskey making

On s'intéresse dans cette leçon au procédé industriel de fabrication du whisky. On peut voir ici [diapo 2](#) les différentes étapes de production. Le whisky est issu de l'orge qui est récolté puis devient du malt après germination. Le malt est ensuite broyé et mélangé à de l'eau chaude : on obtient alors un liquide, le mash. Vient ensuite l'étape de la fermentation durant laquelle le sucre est converti en alcool. Après 3-4 jours, le liquide résultant contient entre 4 et 10% d'alcool, c'est de la bière, le wash. On réalise ensuite la distillation, étape qui nous intéresse dans ce cours : elle permet de séparer l'eau de l'alcool dans un alambic, on va voir de quel façon. Ensuite, on laisse le tout vieillir dans des fûts avant de mettre un whisky de qualité contrôlée dans des bouteilles.

Pour l'oral : l'alcool est dangereux pour la santé ! Si le jury est frigide le dire tel quel, si le jury est réceptif le dire de manière plus ludique "je met des gants et manipule sous hôte, car Dieu sait que l'alcool est dangereux et fais des ravages"

L'objectif ici va être de comprendre comment est réalisé l'étape de distillation. Elle permet on vient de le comprendre de récupérer à partir du wash, que l'on simplifiera à un simple mélange d'eau et d'alcool à 4%, le composé d'intérêt c'est-à-dire l'alcool, ou plus précisément l'éthanol. On veut récupérer l'alcool, purification (on veut enrichir le mélange en éthanol).

1 Composition d'un mélange

Mélange binaire d'intérêt : système composé de 2 corps purs : l'eau et l'éthanol.

[diapo 3](#) Cadre de l'étude : Mélange homogène.

Montrer un bécher eau éthanol : ça semble miscible et inerte, l'hypothèse n'est pas absurde.

diapo 4 fractions molaires et massiques, conversion

Exemple : pour un volume total de 100mL, $\rho_{eau}(25^{\circ}C) = 1g.mL^{-1}$, $\rho_{eth}(25^{\circ}C) = 0.789g.mL^{-1}$, $M_{eau} = 18g.mol^{-1}$, et $M_{eth} = 46g.mol^{-1}$

$$(deg4\%) = \frac{V_{eth}}{V_{tot}} = \frac{4}{100}$$

$$w_{eth} = \frac{V_{eth} \cdot \rho_{eth}}{V_{eau} \cdot \rho_{eau} + V_{eth} \cdot \rho_{eth}} = 0.032$$

Et avec la formule de la diapo on obtient :

$$x_{eth} = 0.0127$$

Transition : Lorsque l'on veut réaliser une distillation, une séparation de l'eau et de l'éthanol dans notre cas, 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.

2 Diagrammes binaires isobares

Isobare : on se place à pression fixée car on s'intéresse ICI (choix que l'on fait) qu'aux propriétés du mélange en fonction des variations de la température. En effet, dans l'industrie, ce que l'on fait, c'est qu'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 (c'est le cas du wash), on sait qu'il va se transformer en vapeur. On étudie donc dans cette leçon le cas d'un équilibre liquide-vapeur d'un mélange eau-éthanol.

Diagramme binaire liquide vapeur : représentation graphique qui nous renseigne sur les phases des constituants d'un mélange (liquide, vapeur, liquide+vapeur) en fonction de la température T et de sa composition. Ordonnée : T en °C Abscisse : Fraction molaire ou massique d'un des composés x_A (**Choix ! l'autre étant donnée par $x_B = 1 - x_A$**)

2.1 Mélange idéal

On s'intéresse dans un premier temps au diagramme binaire du benzène et du toluène (des liquides), qui est un peu plus simple on le verra que celui de l'eau et de l'éthanol.

diapo 5

Attention, on a raisonné ici en chauffant, on pourrait faire de même en refroidissant le mélange, les deux courbes seront identiques, mais on aurait d'abord apparition de la première goutte de liquide, puis disparition de la dernière bulle de vapeur.

Faire les courbes d'analyse thermique au tableau, mais si il y a le temps en préparation les faire sur diapo (corps pur, binaire idéal). Manque de temps en oral blanc

METHODE : Composition de la 1ère bulle de vapeur. On peut lire ensuite la composition de la 1ère bulle de vapeur formée en se reportant sur la courbe de rosée atteinte à T_{eb} du mélange : par exemple pour $x_{toluene} = 0.5$. La bulle est donc composée de 26% molaire de toluène.

$x_{toluene} = 26\%$, $x_{benzene} = 1 - x_{toluene} = 74\%$.

Il est important de remarquer que la première bulle de vapeur 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 tout le toluène, ce n'est pas le cas !

2.2 Ecart à l'idéalité

diapo 6

Si on s'intéresse maintenant, au diagramme binaire du mélange qui nous intéresse, ainsi qu'à celui de l'acétone et du chloroforme, on voit que les courbes d'ébullition et de rosée se croisent en un point particulier : à cette fraction molaire là, le mélange est promu au rang d' "azéotrope" (vous devez seulement savoir le reconnaître sur un diagramme).

Définition : Dans un mélange non idéal, les courbes de rosée et d'ébullition se croisent en un point particulier que l'on nomme par abus de langage l'azéotrope. L'azéotrope est le mélange de composition l'abscisse du point. Il se comporte comme un corps pur [Vis à vis des courbes d'analyse thermique, palier préparer question variance](#) !

3 Distillation d'un mélange binaire

Définition : la distillation est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène.

Remarque : technique de purification si on récupère un composé pur.

3.1 Distillation simple

[diapo 7](#) Montage de la distillation simple + rôle des différents éléments (chauffe-ballon, pierre ponce (roche volcanique qui régule l'ébullition), réfrigérant (condenseur qui permet de récupérer les vapeurs).

Définition :

Distillat : liquide recueilli en fin de distillation (ici dans l'erlenmeyer)

Résidu : liquide restant dans le ballon.

Notre but est alors d'enrichir en éthanol le mélange de composition initiale $x_{ethanol} = 4\%$, le pourcentage d'alcool dans le wash.

[diapo 8 et 9](#) :

Intérêt de la distillation simple : Elle est utile pour isoler un composant d'un autre si leurs températures d'ébullition sont très différentes (par exemple dans le cas de l'évaporateur rotatif qui réalise une distillation sous pression réduite ce qui permet d'abaisser les températures d'ébullition et donc d'utiliser les moyens de chauffage classique et aussi d'éviter que les composés thermosensibles ne se dégradent à la chaleur).

On remarque qu'avec une distillation simple on a récupéré un mélange enrichi en éthanol par rapport au mélange initial, mais 34% molaire ça n'est pas assez ! ("seulement" x% vol)

Limites : Plus les températures d'ébullition sont proches, moins elle est inefficace. L'enrichissement en composé est toujours limité.

On va voir comment dépasser cette limite grâce à la distillation fractionnée !

3.2 Distillation fractionnée

Vidéo You-Tube "A brief introduction to fractional distillation" (je n'ai pas le temps de la présenter au moment de la leçon mais elle est efficace pour comprendre que la distillation fractionnée vient simplement de l'idée de faire plusieurs distillations simples à la suite, elle a été commentée au moment des questions) (Temps à montrer : 1min33, 2min30, 2min55 et 3min21)

Distillation fractionnée : suite de distillations élémentaires dans une colonne à distiller.

diapo 10 + Montage présenté en live en insistant sur la colonne de Vigreux

Les distillations élémentaires se font au niveau des "pics" ou "plateaux" de la colonne à distiller). Le nombre de plateaux théoriques que comporte une colonne pour séparer totalement les 2 constituants est égale au nombre de palliers qui apparaissent dans le diagramme binaire.

diapo 12

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

Exemple : Alambic pour le whisky + colonne à distiller (col de l'Alambic) + condenseur vertical (bras de l'alambic).

3.3 Efficacité de la distillation

Protocole :

- On réalise des mélanges eau-éthanol en proportions différentes
- On mesure l'indice de réfraction correspondant à chaque mélange
- On obtient une courbe d'étalonnage.

Mesure de l'indice de réfraction sur le distillat de la simple et la fractionnée Comparaison sur la courbe d'étalonnage pour conclure que la composition est meilleure.

Mesure de l'indice de réfraction : rappel technique de mesure

Conclusion

Si vous avez le sentiment que la distillation simple est un procédé inefficace, attention, c'est le cas dans cet exemple car on veut une purification du mélange avec deux liquides qui ont des

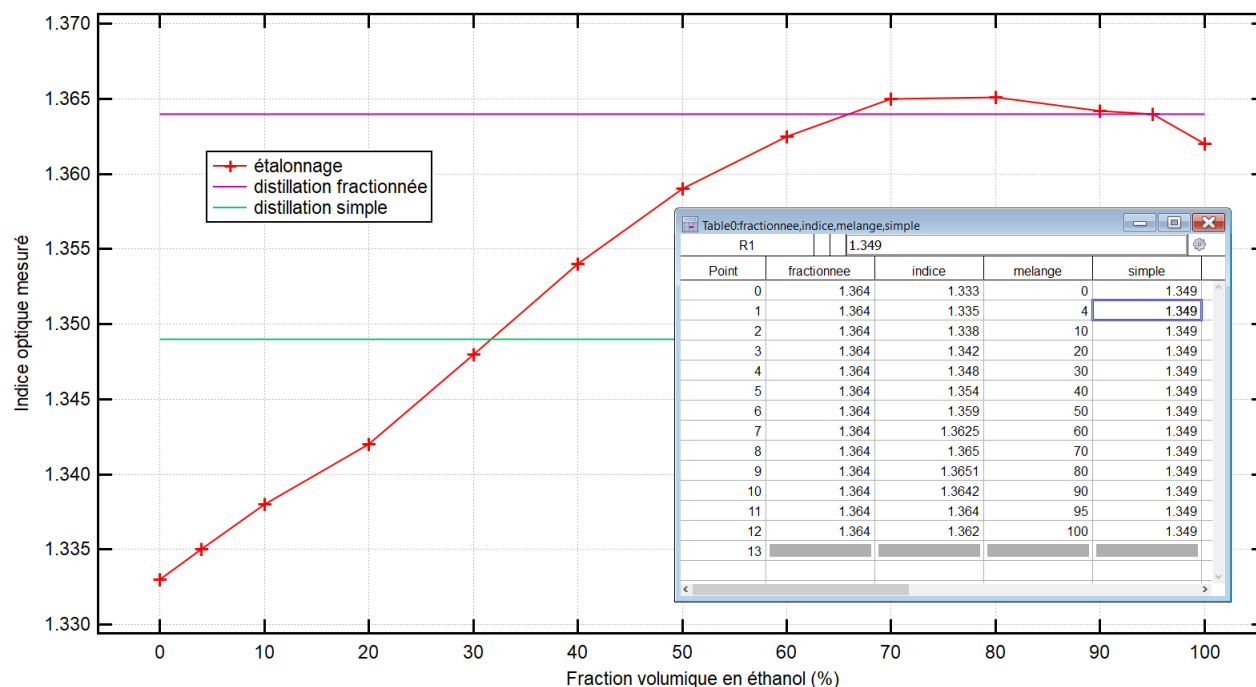


FIGURE 1 – Étalonnage de l'indice optique du mélange eau-éthanol en fonction de la fraction volumique en éthanol.

températures d'ébullitions proches. Or si les constituants ont des températures d'ébullition très différentes ou sont très volatils, la distillation simple est largement suffisante et il ne sert à rien de rajouter une colonne de Vigreux qui viendrait ralentir le procédé. C'est une distillation simple que l'on réalise dans le cas de l'évaporateur rotatif, qui permet après une synthèse, de purifier un mélange réactionnel, en se débarrassant du solvant sous pression réduite.

Évaporateur rotatif

Annexes

Caractéristiques de la colonne à distiller :

- hauteur importante (plus la hauteur de la colonne est grande, plus le distillat est riche en éthanol)
- maximum de contact entre les phases liquides et vapeurs (intérêt des plateaux dans l'industrie)

Industrie :

- colonnes à plateaux : sur chacun des plateaux échelonnés le long de la colonne, la vapeur est dispersée dans une couche de liquide et se condense en partie.
- colonnes à garnissage : elles sont remplies par des éléments solides entassés en vrac ou par une structure ordonnée (tissage métallique).

Réussir à avoir de l'éthanol pur : faire une distillation sous pression variable ou utiliser un autre corps (notamment du benzène mélange ternaire)

Hydrodistillation : technique d'extraction des composés organiques (non miscibles avec l'eau) d'un milieu complexe.

Degré d'alcool : 1 verre de 40 mL de whisky à 44% contient 17,6 mL d'alcool soit 14,08 g d'alcool.

$$\text{Rendement} : r = \frac{w_{\text{distillat}} m_{\text{distillat}}}{m_{\text{Bouilleur}} w_{\text{bouilleure}}}$$

Remarques

- Très bonne leçon, avec des remarques très utiles et pédagogiques pour les élèves. C'est bien d'avoir fait des points méthodes et des points où on se pose pour résumer et où on indique quels peuvent être les pièges.
- Ne pas essayer de mettre tout ce qu'il y a dans le BO dans la leçon.
- L'AN des fractions molaires/massiques peut être faite sur slide. Et on peut ne pas mentionner la formule de lien entre les deux si elle n'est pas nécessaire dans la suite.
- Il faut absolument savoir répondre à la question de la raiesn pour laquelle on lit la composition de la première bulle sur la courbe de rosée.
- Le temps passe très vite, et je pense qu'il est attendu pour cette leçon d'aller jusqu'à la présentation de la distillation fractionnée.
- Faire très très attention à la non correspondance entre degré d'alcool et fraction molaire ou massique, j'ai fais des mélanges en proportions de volume... Ca ne donne pas facilement quelquechose de comparable avec les valeurs d'un diagramme binaire.

Questions

- Quelle type de distillation a été effectuée pendant la leçon ? On ne voyait pas car tout était calorifugé et la présentation de la manip en début de leçon a été oubliée. Il s'agissait donc d'une distillation fractionnée.
- Dans les prérequis, que signifient : phases et changement d'état ?
Cela signifie, le passage de l'état solide à liquide à vapeur, ainsi que la connaissance de la notion d'équilibre diphasique : il y a deux phases.
- Quelle est la différence entre l'eau de vie et le reste ?
L'eau de vie contient beaucoup d'alcool, environ 80%. Pourquoi seulement 80 % ? Surement parce qu'elle a vocation à être bu..
- Explication de l'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 palier qu'il y aura sur le diagramme binaire. On peut ainsi choisir la composition finale.
- Pourquoi un mélange homogène impliquerait qu'il n'y ait pas de réaction chimique ?
Cela n'est pas vrai, en fait l'idée est plutôt que le fait qu'un mélange soit homogène, ne signifie par forcément qu'il y aura réaction entre les composés.
- Le terme azéotrope désigne-t-il le point ou le mélange ?
Pour désigner le point, on dit le point azéotrope, tandis que l'azéotrope désigne le mélange. On peut aussi dire mélange azéotrope ou mélange azéotropique.

- Pourquoi certains mélanges possèdent un point azéotrope et d'autres non ?
Le mélange benzène/toluène est un mélange idéal car leur forme est similaire, les interactions benzène/toluène sont donc similaires à celles benzène/benzène et toluène/toluène. Dans le cas de l'eau et de l'éthanol, les interactions eau/éthanol sont différentes de celles eau/eau et éthanol/éthanol, d'où l'azéotrope.
- 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.
- Quelles auraient pu être les autres expériences pour montrer qu'à la fin de la distillation on avait obtenu, la composition de l'azéotrope ?
On aurait pu utiliser un picnomètre, mais son volume est beaucoup trop grand (>50 mL) par rapport à celui qu'on récupère par la distillation (quelques mL). On aurait aussi pu faire de la RMN. En effet, l'intégration est reliée à la concentration, donc si on fait le rapport des intégrations pour les pics caractéristiques de l'eau et l'éthanol, on peut retrouver les rapports de concentrations. On aurait aussi pu utiliser des courbes d'analyses thermiques peut être ?
- 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 pendant la manipulation, on lit sur le thermomètre 72°C au lieu de 78°C (la température d'ébullition) ?
Plusieurs raisons sont possibles : Le thermomètre n'était pas assez bas et la zone autour n'était pas assez calorifugée pour lire la vraie valeur dans la colonne qui en plus n'est pas homogène. Le thermomètre est un thermomètre à liquides et pas à gaz.
- Ordre de grandeur du nombre de plateaux ?
5 à 10 pour les colonnes en chimie. En industrie, on a pas trouvé de valeur.
- Réexpliquer le principe de la distillation simple.
- Que se passe-t-il si on fait une distillation fractionnée mais en partant de la partie de droite du diagramme eau/éthanol ?
On se rapproche du point azéotrope par la droite cette fois. On obtient pas un éthanol pur non plus.
- Que récupère-t-on lors qu'on utilise un évaporateur rotatif ?
On récupère le résidu (donc le composé qui a la plus grande température d'ébullition) , car lui peut être pur.
- Quelle différence de température d'ébullition doit-il y avoir entre deux composés pour utiliser l'évaporateur rotatif ?
- Précisions sur le programme de STL : Tous les élèves de STL font-ils la même chose ?
Il y a deux filières en STL : SPCL (avec beaucoup de Physique-Chimie) et Biotech. Cette leçon s'adresse uniquement aux SPCL.
- Pourquoi la notion de mélange binaire n'est-elle définie qu'au II) ?
Il aurait fallu la mettre avant.

- Comment peut-on voir expérimentalement la différence entre un corps pur et un mélange binaire homogène ? Pourquoi fait-on des diagrammes binaires ? Sur des courbes d'analyse thermique
- Pourquoi les courbes d'analyses thermiques n'apparaissent pas dans cette leçon ?
Je pensais qu'il s'agissait plutôt de quelque chose qui était vu en prépa.
- Peut-on obtenir les diagrammes binaires de manière théorique ? Oui, on utilise la loi de Van't Hoff.
- Il existe des diagrammes binaires isobares et isothermes, lequel est le plus simple à obtenir théoriquement ?
Il s'agit du diagramme binaire isobare.
- Quelle différence y a-t-il au niveau microscopique entre un azéotrope minimum et un azéotrope maximum ?
L'acétone et le chloroforme forment entre eux des liaisons qui sont beaucoup plus difficiles à rompre que celles acétone/acétone et chloroforme/chloroforme.
- Comment expliquer sur la vidéo que les bulles de gaz qui sont formées et qui s'élèvent soient uniquement d'une couleur (donc ne représentent qu'une espèce) alors que tu as bien insisté sur le fait que la première bulle de gaz n'est pas constitué uniquement du composé le plus volatile ?
On peut simplement dire qu'il s'agit d'une simplification pour la vidéo, mais en réalité chaque bulle qui part devrait être en partie rouge et en partie bleue. La vidéo regarde au niveau microscopique donc la matière est assimilée à des grains..
- Réexpliquer la différence entre le fait que la distillation puisse être une technique de purification et de séparation. C'était un peu maladroit parce que lorsqu'on veut réaliser une purification, on veut récupérer le composé pur dans le ballon du départ et faire fuir les impuretés..
- 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.
- Pourquoi y a-t-il une bosse sur la courbe de l'indice de réfraction ?
Cela n'est pas anormal visiblement, il existe dans la littérature d'autres courbes qui ont été tracées et qui avaient une allure similaire. On ne s'attendait seulement pas à avoir ça au départ c'est pourquoi nous avons été surprises de constater que nous ne pourrions déterminer de manière unique le degré d'alcool.
- 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 .

Matériel et protocole

- Pour les distillations :
 - 4 supports élévateurs

- 2 Chauffes ballons + agitateurs
- 2 Bouilleurs (250 mL)
- 2 Thermomètres
- 2 Réfrigérants à eau
- 1 Colonne de Vigreux
- 2 Séparateurs de Pauli avec les erlenmeyers adaptables
- Coton et Aluminium pour calorifuger
- Eau
- Ethanol absolu

On chauffe à 200 °C environ et on calorifuge bien. On place 150 mL dans un ballon de 250 mL en respectant une fraction molaire en éthanol de 4% soit environ 13% en volume, donc on met 19,5 mL d'éthanol et 130,5 mL d'eau.

Penser à séparer le tête de colonne du coeur avec le séparateur de Pauli pour ne pas avoir de mesure faussée par les impuretés.

- Pour les mélanges eau-éthanol absolu :
 - Eprouvette graduée de 10 mL
 - Seringue pour prélever les petits volumes
 - Pipettes jaugées en tout genre (2,3,5 mL)
 - Petits béchers (penser à bien les boucher, l'éthanol étant très volatil..)
 - Coton et pissette d'éthanol pour nettoyer le refractomètre
 - Refractomètre
 - Eau
 - Ethanol absolu
 - Pipettes pasteurs

On réalise des mélanges de différents pourcentages en volumes [0,10,13,20,30,40,50,60,70,80,90,100].

Penser à bien noter la température et à faire la correction correspondante à chaque prise de valeur d'indice de réfraction.

Geste technique : Titrage

- Nettoyer la burette avec de l'eau puis avec le liquide à mettre dans la burette ensuite même si la burette sort du lave-vaisselle.
- Remplir et faire le zéro de la burette.
- Pour un titrage colorimétrique, choisir le bon indicateur coloré avec Dozzaqueux.
- Pour mieux repérer l'équivalence et donc les couleurs, mettre une feuille derrière le bécher.