

1. Principe de la distillation

Identifier dans un système complexe les éléments constituant la distillation.

La **distillation** est un procédé de séparation d'un mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

a. Distillation simple :

La séparation se fait grâce à la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants.

- **Le bouilleur** porte à ébullition le mélange ;
- Les vapeurs du composé le plus volatil montent plus facilement ;
- **Le condenseur** transforme les vapeurs en liquide par condensation ;
- **Le distillat** a une concentration plus élevée en composé le plus volatil.

b. Distillation fractionnée

On utilise aussi le terme de rectification.

La séparation s'effectue par fractionnement. 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 constituants du mélange.

Lorsque les vapeurs montent dans la colonne leur température diminue (éloignement de la source chaude).

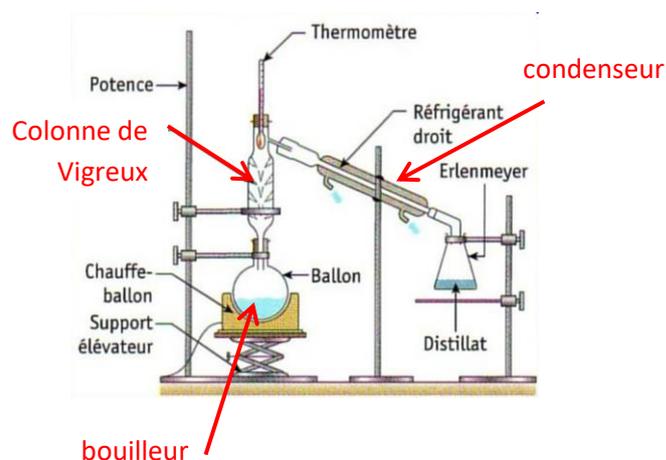
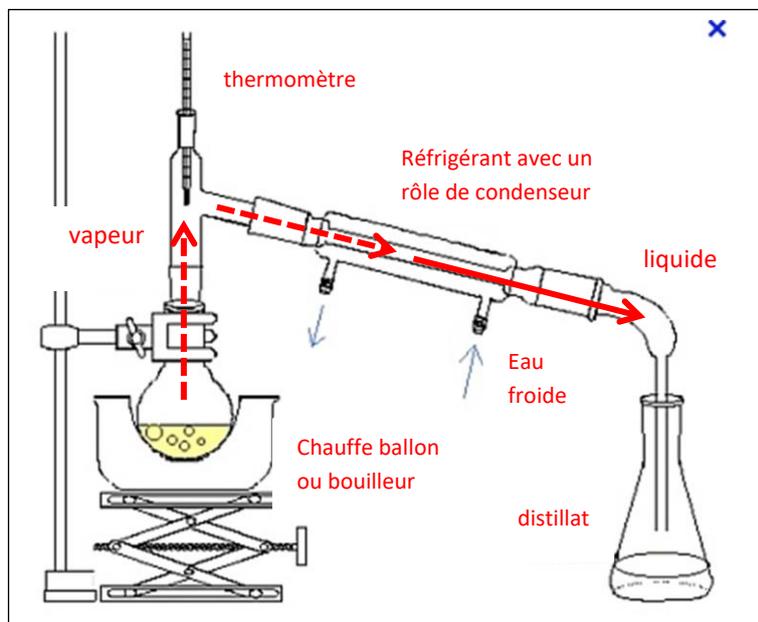
Elles ont tendance à se reliquéfier au contact des pointes de **la colonne de Vigreux**.

Le mélange étant devenu plus riche en composé volatil qu'à l'origine, sa température d'ébullition diminue.

Le mélange entre à nouveau en ébullition et les vapeurs continuent à monter dans la colonne.

La colonne à distillée est le lieu d'un équilibre liquide-vapeur où il y a une succession de vaporisation-liquéfaction. En haut de la colonne le mélange contient beaucoup plus de composé le plus volatil.

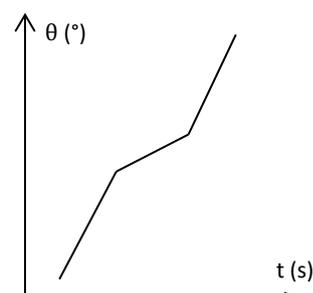
Remarque : La reliquéfaction peut se faire par différents systèmes : des pointes (Vigreux), des hélices ou cylindre de verre, des anneaux métalliques ou en plastiques, des tresses métalliques.

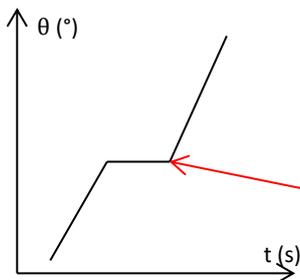


2. Le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

a. Courbe d'analyse thermique

Lorsque l'on chauffe un mélange d'une certaine proportion de 2 composés miscibles on obtient une courbe d'analyse thermique.





Lorsque le corps est pur c'est-à-dire que la proportion est de 100% de l'un des composés et 0% de l'autre alors la vaporisation se fait à température constante, on dit que l'on a **un palier de changement d'état.**

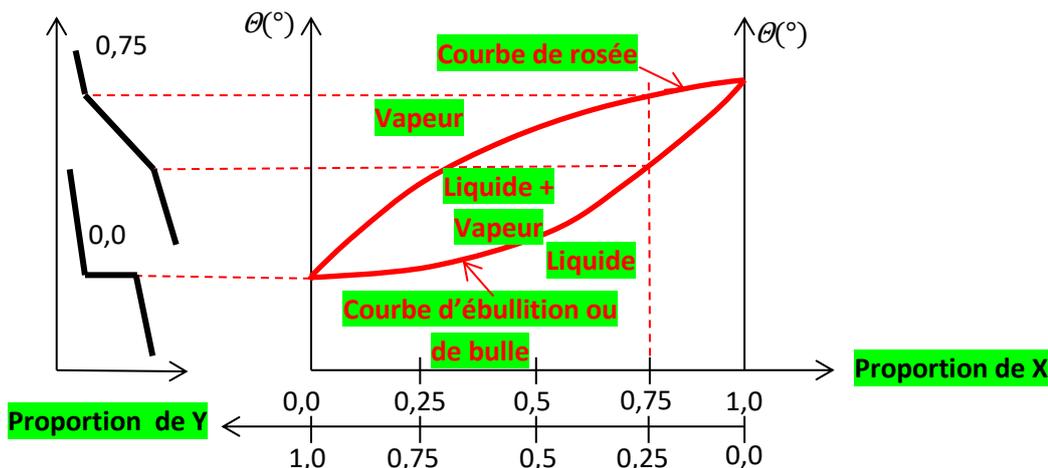
b. Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Réaliser et légènder le tracé d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire à partir des courbes d'analyse thermique et de la composition des phases liquide et gaz.

Lorsque l'on a les courbes d'analyse thermique pour plusieurs proportions (ou fractions molaires ou titres massiques) de mélange alors on peut construire le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur.

Les 2 graphes sont côte à côte. On repère sur la courbe d'analyse thermique les cassures délimitant la phase de changement d'état. On trace les parallèles aux abscisses partant de ces cassures. On trace la verticale correspondant à la proportion de la courbe d'analyse. L'intersection basse donne la température d'apparition de la première bulle lors de la vaporisation. L'intersection haute donne la température d'apparition de la première goutte lors de la condensation. On recommence pour plusieurs courbes d'analyses thermiques afin de tracer le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange

Mélange de 2 corps purs X et Y



Entre les 2 courbes le mélange se trouve dans les 2 états qui coexistent : on a à la fois des bulles de vapeur et des gouttes de liquide.

La proportion peut être indiquée en fraction ou en pourcentage, qui peuvent représenter :

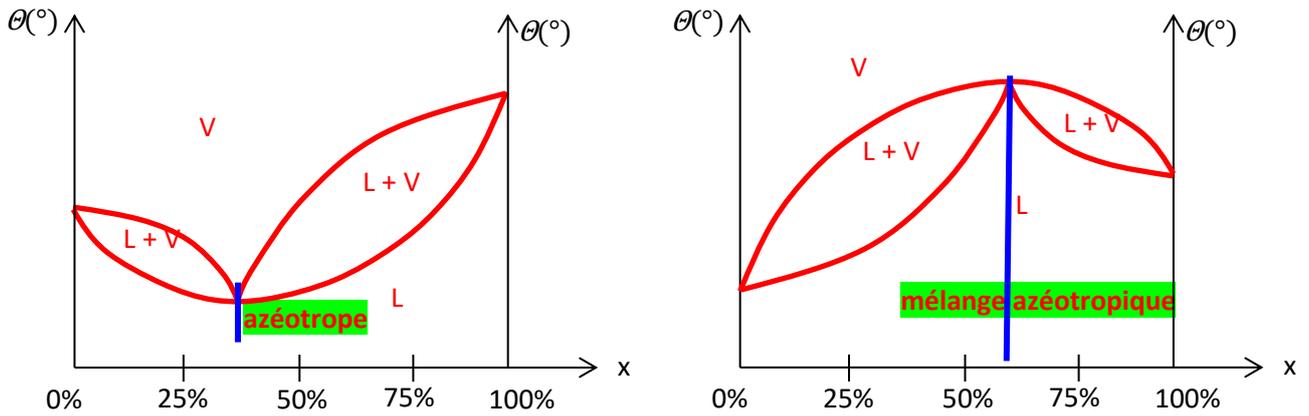
- la fraction massique (ou titre massique) $x_{Xmassique} = \frac{m_X}{m_X+m_Y}$ OU $x_{Ymassique} = \frac{m_Y}{m_X+m_Y}$
- ou la **fraction molaire** $x_{Xmolaire} = \frac{n_X}{n_X+n_Y}$ OU $x_{Ymolaire} = \frac{n_Y}{n_X+n_Y}$
- relation pour passer de l'une à l'autre : $x_{Xmolaire} = \frac{x_{Xmassique}}{\left(1 - \frac{M_X}{M_Y}\right) \cdot x_{Xmassique} + \frac{M_X}{M_Y}}$

c. Cas de la présence d'un azéotrope

Exploiter un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur pour identifier le composé le plus volatil et reconnaître la présence d'un azéotrope.

On appelle azéotrope ou mélange azéotropique la fraction molaire ou massique pour laquelle le mélange se comporte comme une espèce chimique pure (avec un palier).

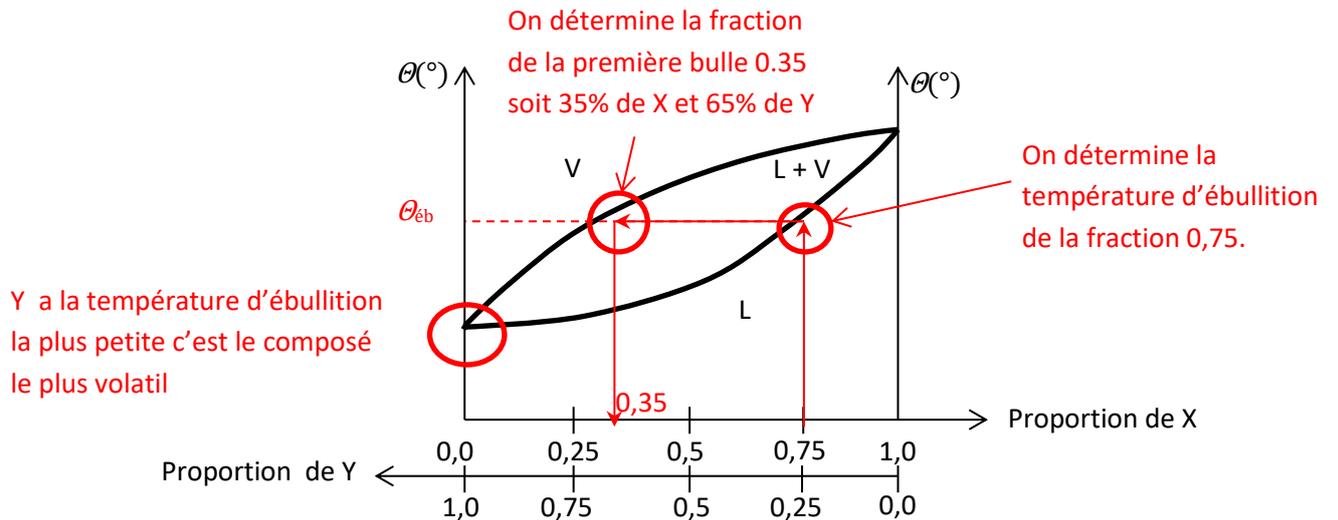
2 cas à l'azéotrope la température de changement d'état est **minimum** graphe de gauche ou passe par un **maximum** graphe de droite.



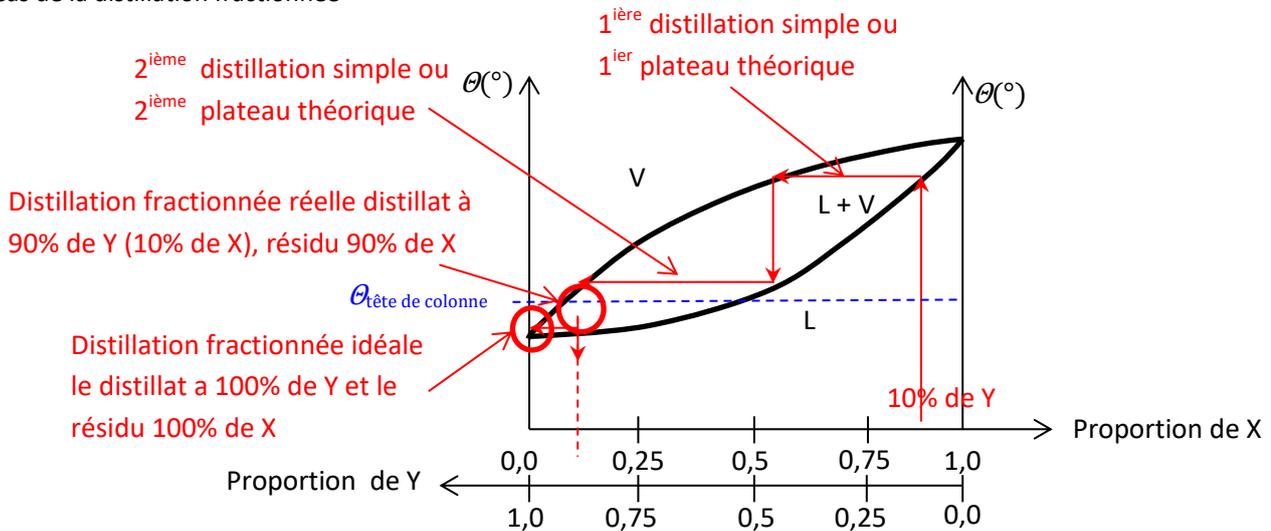
d. Utilisation du diagramme

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.

Le diagramme binaire nous permet de déterminer la température d'ébullition (ou de condensation) d'un mélange homogène, la composition des premières bulles (ou premières gouttes), laquelle des deux espèces est la plus volatile, la nature du distillat et du résidu.



Cas de la distillation fractionnée

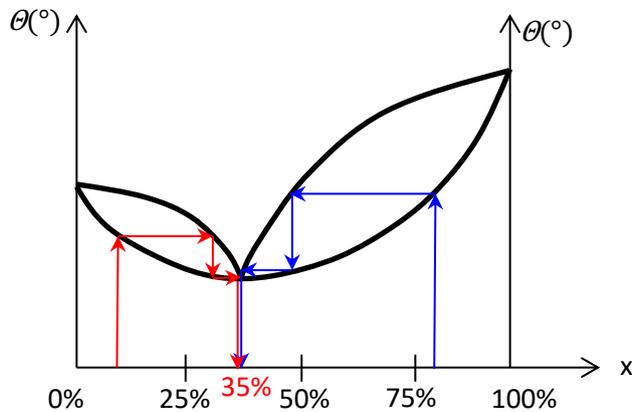


On appelle pouvoir séparateur d'un appareil à distiller le nombre de succession de distillation simple (appelée plateau théorique). Le bouilleur seul correspond à un pouvoir séparateur.

Le pouvoir séparateur de la colonne à distiller = pouvoir séparateur de l'appareil à distiller – celui du bouilleur soit ici $2-1 = 1$
 En réalité la distillation est fonction de la température en tête de colonne, Plus celle-ci est basse plus on pourra atteindre un distillat à 100%.

Cas d'un mélange des deux espèces possédant un azéotrope.

Azéotrope avec θ mini.



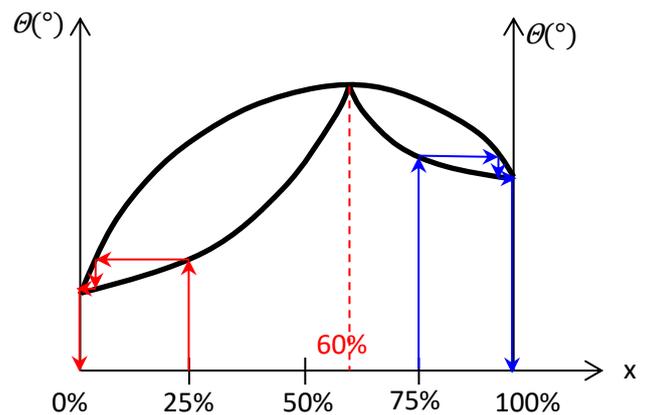
Une distillation fractionnée idéale de **10%** de X donnerait comme distillat l'azéotrope (ici **35%** de X) et comme résidu l'espèce Y **pure** (**100%** de Y, ne reste **plus** de X)

Une distillation fractionnée idéale de **80%** de X donnerait comme distillat l'azéotrope (ici **35%** de X) et comme résidu l'espèce X **pure** (**100%** de X, ne reste **plus** de X)

Azéotrope avec θ maxi.

Une distillation fractionnée idéale de **25%** de X donnerait comme distillat l'espèce chimique Y **pure** (**0%** de X) et comme résidu l'**azéotrope** (mélange à **60%** de X et **40%** de Y).

Une distillation fractionnée idéale de **75%** de X donnerait comme distillat l'espèce X **pure** (**100%** de X) et comme résidu l'**azéotrope** (**60%** de X et **40%** de Y).



3. Pouvoir séparateur d'une colonne à distiller

Identifier les paramètres agissant sur le pouvoir séparateur des colonnes.

Le pouvoir séparateur d'une colonne à distiller dépend de :

- Sa hauteur (plus elle est grande et plus le pouvoir séparateur est grand) ;
- Sa géométrie ;
- La présence ou non d'un corps de remplissage et sa nature ;
- Son isolation thermique.

4. Influence de la pression

Expliquer l'intérêt à réaliser une distillation sous pression réduite.

Il peut y avoir un intérêt à réaliser une distillation sous pression réduite car les températures d'ébullitions sont diminuées ce qui permet :

- De distiller des mélanges dont la température d'ébullition est supérieure à **150°C** ;
- De distiller des mélanges se dégradant à haute température ;
- Des mélanges qui s'oxyderaient à l'air (si $\theta \downarrow$ alors la vitesse d'oxydation et la concentration en $O_2 \downarrow$) ;
- D'améliorer en général la séparation.