



Fiche de synthèse n°7

Distillation

La distillation est un procédé qui permet de séparer des substances chimiques à l'état liquide dans **un mélange homogène**.

Un mélange homogène est un mélange de plusieurs corps purs miscibles ne réagissant pas entre eux.

La distillation sera consacrée aux mélanges **binaires**, c'est à dire qui sont constitués de deux corps purs.

Un mélange binaire est constitué de deux corps purs.

1. Composition d'un mélange binaire

La composition d'un mélange binaire est exprimée en fraction massique ou fraction molaire.

La **fraction massique** en A, notée w_A , est le rapport de la masse m_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la masse totale du mélange.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{totale}} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

De la même manière, la **fraction molaire** en A notée x_A est le rapport de la quantité de matière n_A de A contenue dans le mélange de A et B sur la quantité de matière totale du mélange.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{totale}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Les fractions molaire ou massique s'expriment en général en pourcentage.

2. Distillation d'un mélange binaire

2.1. Température de changement d'état

La distillation est une technique qui repose sur le changement d'état liquide/vapeur des espèces chimiques qui composent le mélange.

La température d'ébullition est une caractéristique qui permet de distinguer les corps purs des mélanges.

En effet, la température d'ébullition d'un corps pur ne dépend pas du temps lors d'un changement d'état liquide/vapeur lorsque les deux phases (liquide et vapeur) coexistent (figure 1).

Un corps pur est dit d'autant plus **volatil** que sa température d'ébullition est basse.

En revanche la température d'ébullition d'un **mélange** n'est pas constante lors d'un changement d'état. En effet, lorsque les deux phases coexistent, la température ne cesse d'augmenter dans le temps jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide disparaisse (figure 2).

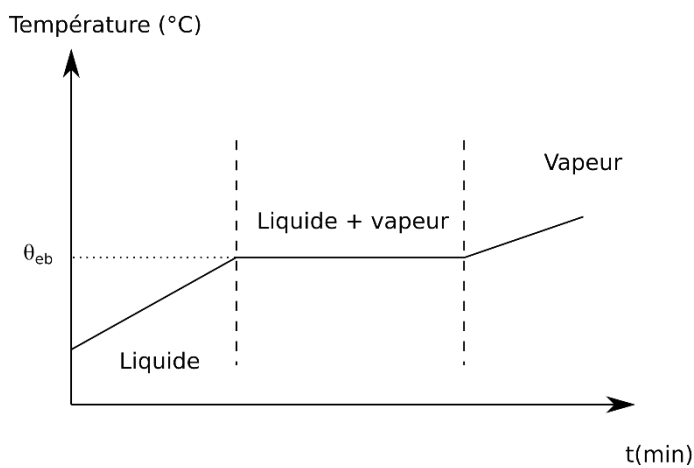


Figure 1

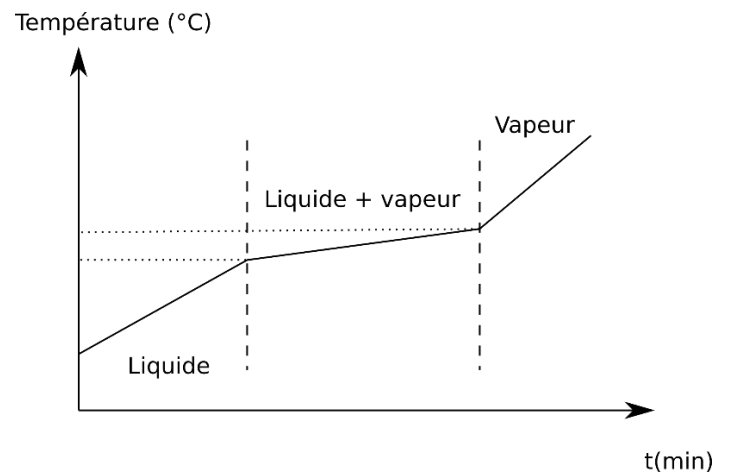


Figure 2

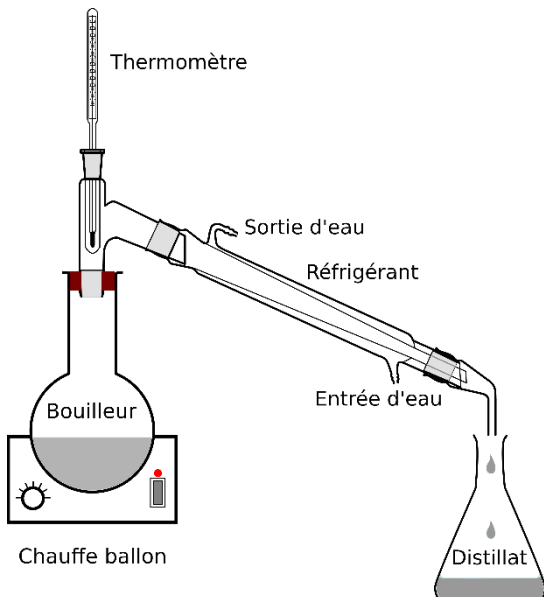
2.2. Principe de la distillation et dispositifs expérimentaux

La distillation est une opération de séparation des constituants d'un mélange basée sur la différence de leurs températures d'ébullition.

Les colonnes de distillation comportent toujours les éléments suivants :

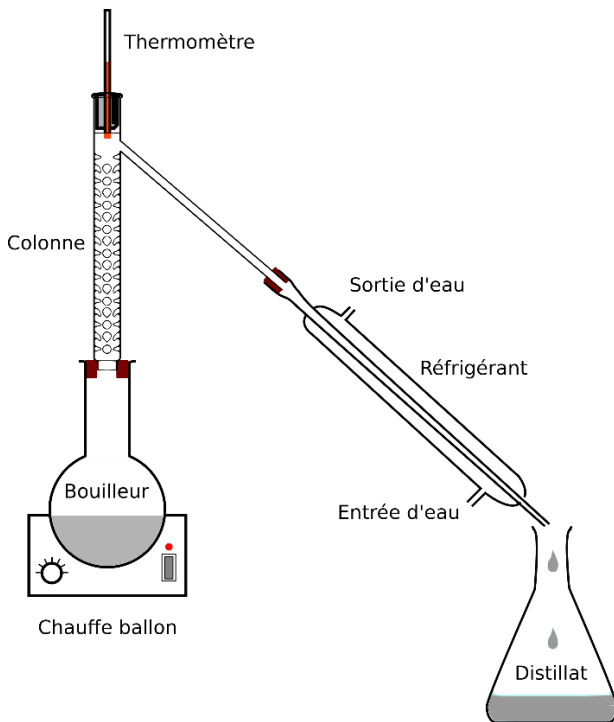
- un **bouilleur** : il apporte l'énergie nécessaire pour le chauffage du mélange à sa température d'ébullition et la production de vapeurs.
- une **colonne de distillation** (sauf pour la distillation simple) : elle sépare les constituants après une série de vaporisations – condensations successives ; ces processus se déroulent entre le bouilleur et le sommet de la colonne.
- un **condenseur** : il réalise la condensation des vapeurs au sommet de la colonne et permet ainsi l'obtention d'un distillat liquide.

Les figures 3 et 4 illustrent les montages des deux types de distillation effectués à l'échelle du laboratoire.



Le mélange est chauffé jusqu'à ébullition. Les vapeurs sont condensées grâce au réfrigérant. La phase liquide récupérée est appelée le condensat.

Figure 3 : Distillation simple



Le mélange est également chauffé mais il se produit une multitude d'ébullitions et de condensations tout le long de la colonne. Les vapeurs arrivant en tête de colonne sont condensées.

Figure 4 : Distillation fractionnée



3. Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur permet de connaître les températures d'ébullition et de condensation d'un mélange binaire en fonction de la fraction de l'un ou l'autre des deux constituants.

On parle de diagramme isobare car il est construit pour une pression constante (en général elle correspond à la pression atmosphérique).

La courbe inférieure, appelée **courbe d'ébullition** et la courbe supérieure appelée **courbe de rosée**, délimitent 3 zones correspondant à 3 états physiques (vapeur, liquide + vapeur et liquide).

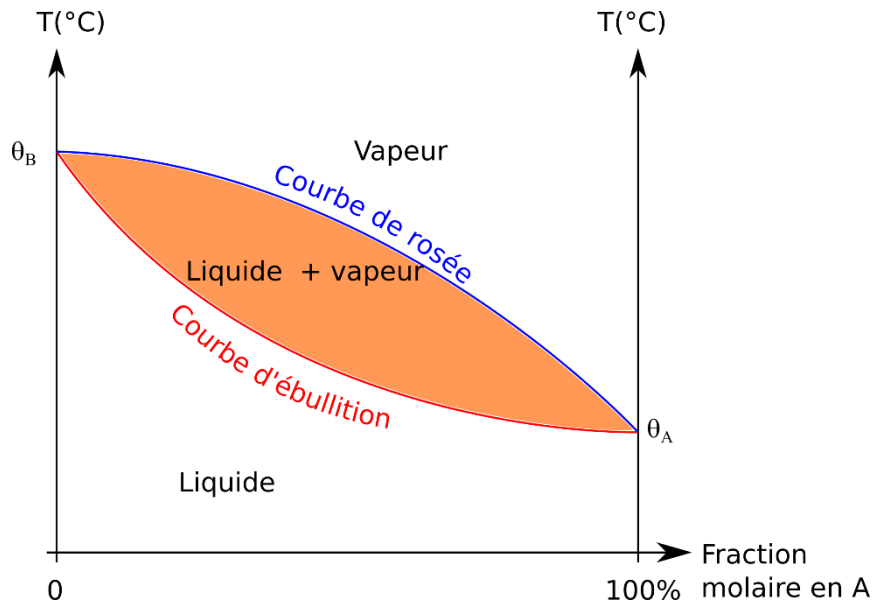
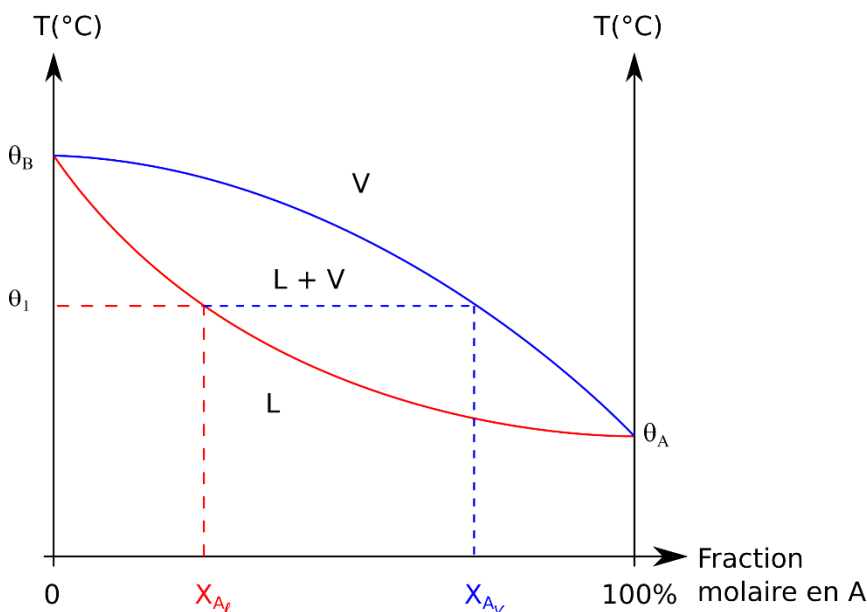


Figure 5 : diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

4. Exploitation d'un diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

Le diagramme peut nous permettre de prévoir les compositions en phases liquide et vapeur du distillat à l'issue d'une distillation

4.1. Cas de la distillation simple



On suppose une composition en A égale à X_{Ae} .

En chauffant, la température s'élève jusqu'à l'ébullition à la température θ_1 .

La composition de la vapeur en équilibre avec le liquide est alors égale à X_{Av} . Cette vapeur est immédiatement condensée.

Le diagramme montre que X_{Av} est supérieur à 50% donc le distillat contient davantage d'espèce A (espèce la plus volatile).

Autrement dit le liquide s'appauvrit en A.



Figure 6

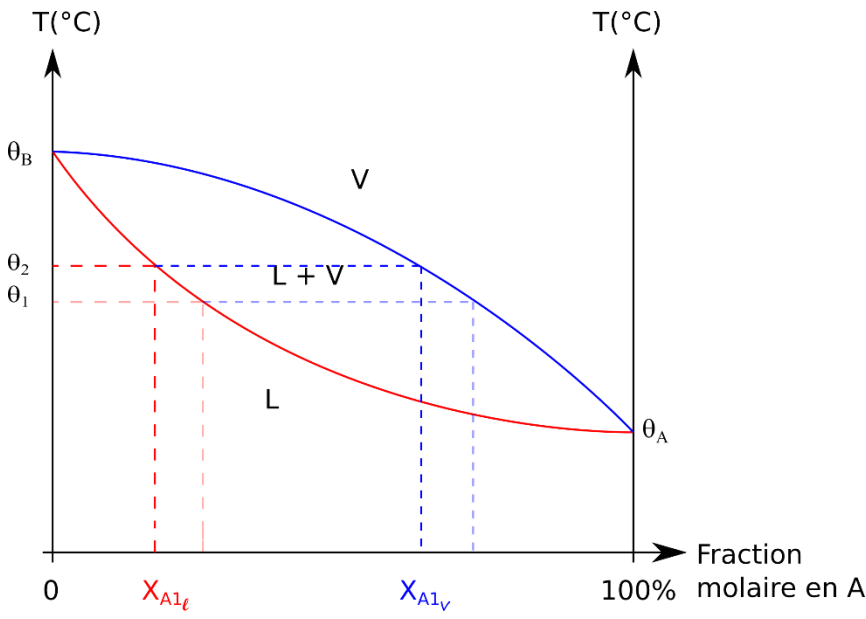


Figure 7

La composition en A est maintenant égale à X_{A1} , inférieure à X_A puisque le liquide s'est appauvri en A. L'ébullition se poursuit jusqu'à la température θ_2 , température à laquelle la fraction en vapeur est X_{A1v} . Cette vapeur est plus riche en composé le plus volatil même si la proportion a un peu diminué. Au cours de la distillation il reste de moins en moins de l'espèce A dans le bouilleur. En continuant le chauffage il ne reste que l'espèce B à l'état liquide dans le ballon. Le distillat, en revanche, contient les deux espèces avec une majorité d'espèce A.

4.2. Cas de la distillation fractionnée

Sur la figure 8, un mélange binaire A-B est soumis à une **distillation fractionnée**. Pour une distillation de ce type, une série de vaporisations et de condensations se déroule tout au long de la colonne. Au démarrage de la distillation, les vapeurs sont émises à une température $\theta_{\text{bouilleur}}$. Les condensations successives dans la colonne correspondent aux segments verticaux. Les vaporisations produisent des vapeurs dont les compositions se lisent sur la courbe de rosée.

En s'élevant dans la colonne, on observe que les températures de vaporisation diminuent. Les droites horizontales correspondent aux différents paliers de température ; la température étant plus élevée dans le bouilleur et plus faible en tête de colonne.

Chaque palier de température correspond à une hauteur particulière dans la colonne. La température d'équilibre liquide-vapeur est plus élevée en bas qu'en haut de la colonne.

La figure 8 montre que la phase vapeur s'enrichit en composé le plus volatil (composé A). En tête de colonne, les vapeurs présentes sont condensées et fournissent le distillat. La composition du distillat est fonction du nombre de vaporisations / condensations successives, elle est donc liée à la hauteur de la colonne. Si la colonne est suffisamment haute, la composition du distillat X_{Av} sera égale à celle de A pur.



Contrairement à la distillation simple, la distillation fractionnée est donc capable de séparer les composés A et B car on peut obtenir un distillat contenant uniquement le composé A.

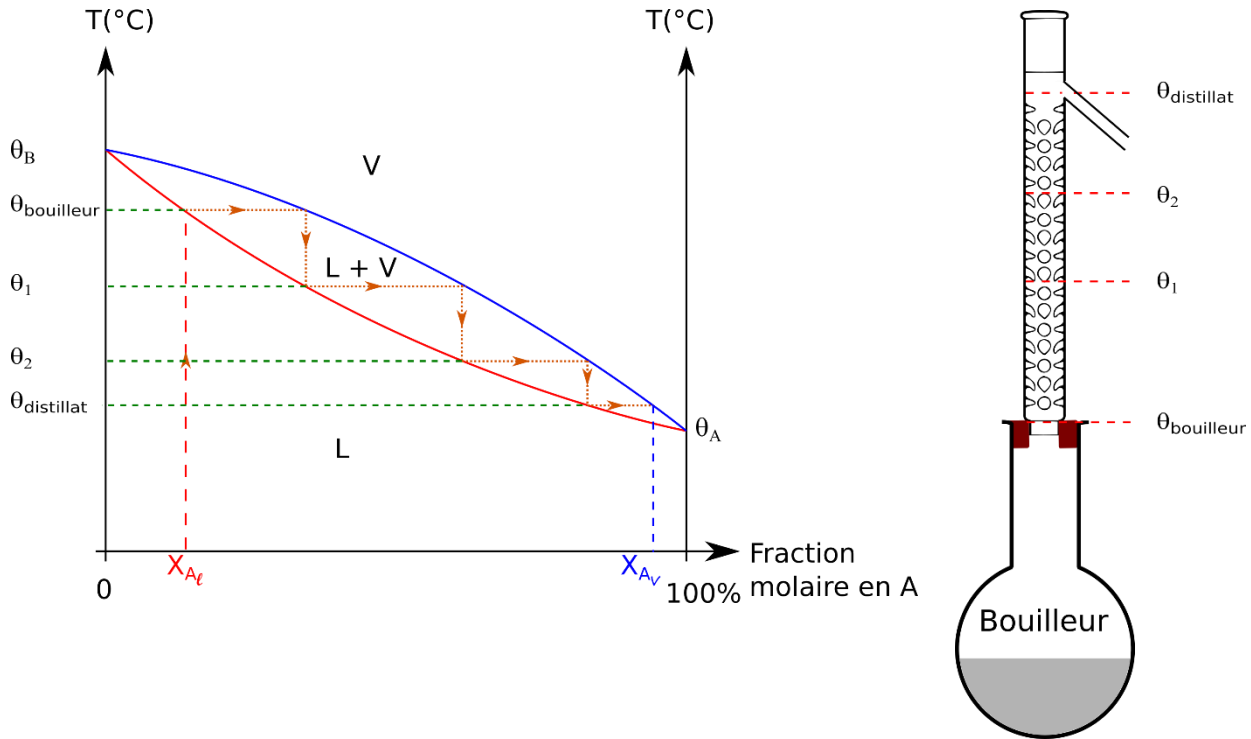


Figure 8 : distillation fractionnée

4.3. Les mélanges azéotropiques

Un mélange est dit **azéotropique** si, pour une composition particulière, les deux phases liquide et vapeur à l'équilibre ont la même composition.

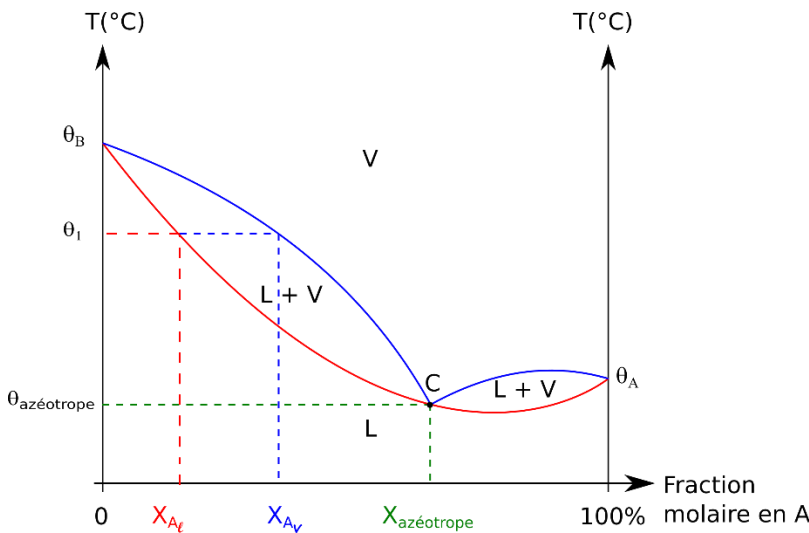


Figure 9 : diagramme binaire d'un mélange azéotropique

La composition des phases liquide et vapeur à l'équilibre et à la température $\theta_{\text{azéotrope}}$ sont identiques au point C, il s'agit de l'azéotrope.

Partout ailleurs les phases liquide et vapeur à l'équilibre ont des compositions différentes. A la température θ_1 , les deux phases liquide et vapeur à l'équilibre ont des compositions différentes.



4.4. Distillation fractionnée d'un mélange azéotropique

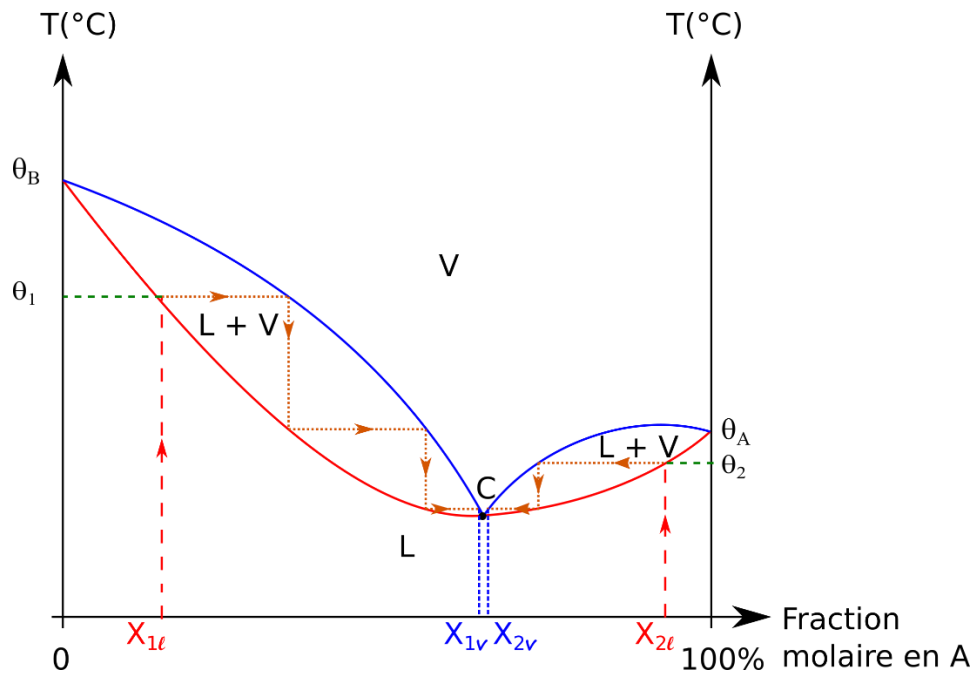


Figure 10 : Distillation fractionnée d'un mélange azéotropique

On peut appliquer le même raisonnement que celui indiqué pour le mélange sans azéotrope.

La figure 10 illustre deux cas différents pour deux compositions en liquide différentes (une inférieure à celle de l'azéotrope et une supérieure à celle de l'azéotrope).

Lorsque la composition est inférieure à celle de l'azéotrope, le distillat aura une composition égale à celle de l'azéotrope. Il restera à la fin uniquement le composé B dans le bouilleur.

Lorsque la composition est supérieure à celle de l'azéotrope, le distillat aura une composition égale à celle de l'azéotrope. Il restera à la fin uniquement le composé A dans le bouilleur.

5. Distillation à pression réduite et bilan de matière

5.1. Intérêt de la distillation à pression réduite

Les températures d'ébullition des corps purs et des mélanges diminuent quand la pression diminue. La pratique d'une distillation sous pression réduite (pression inférieure à la pression atmosphérique) a ainsi un intérêt dans les deux cas suivants :

- Les composés thermosensibles se dégradent à la chaleur ; s'ils restent trop longtemps dans l'appareil, le risque de dégradation augmente. Une solution consiste à travailler sous pression réduite ce qui diminue les températures atteintes dans le bouilleur et la colonne. L'extraction d'arômes contenus dans des huiles essentielles constitue une des applications. Une autre application importante est la distillation d'une fraction des produits issus du pétrole brut (fiouls lourds, huiles lubrifiantes) dont les températures d'ébullition sont supérieures à 300 °C. En effet au-dessus de cette température, le craquage thermique intervient et modifie les produits.
- L'abaissement de température d'ébullition permet de diminuer la puissance de chauffage et ainsi de réaliser des économies d'énergie.



5.2. Bilan de matière

Les opérations de distillation peuvent avoir deux objectifs :

- **recupérer le distillat suffisamment pur** quand le composé intéressant industriellement est le composé le plus volatil ; par exemple, si on souhaite recycler un solvant d'extraction contenu dans une solution aqueuse, le solvant (composé plus volatil que l'eau) sera obtenu dans le distillat. Il faut arrêter la distillation quand le distillat n'a plus la pureté nécessaire.
- **recupérer le contenu final du bouilleur** quand le composé dont on souhaite la purification est le composé le moins volatil ; par exemple, si on souhaite rejeter de l'eau dans le réseau, on peut pratiquer une distillation pour éliminer un composé chimique dangereux pour l'environnement. Le cas apparaît si on est en présence d'une eau polluée par du méthanol. Le méthanol plus volatil que l'eau sera éliminée dans le distillat et le bouilleur contiendra uniquement de l'eau pure à la fin.

Dans les deux cas de figure le rendement est défini par le rapport de la masse de l'espèce que l'on souhaite récupérer en fin de distillation sur la masse de l'espèce présente initialement.

$$\text{rendement} = \frac{\text{masse de l'espèce que l'on souhaite récupérer en fin de distillation}}{\text{masse de l'espèce présente initialement}}$$

Si l'on souhaite récupérer l'espèce la plus volatil alors le rendement est défini par la relation :

$$r = \frac{m_{XD}}{m_{XB_0}}$$

| m_{XD} : masse de X dans le distillat
| m_{XB_0} : masse initiale de X dans le bouilleur

Les masses m_{XD} et m_{XB_0} sont déterminées à l'aide des fractions massiques respectives w_{XD} et w_{XB_0} .

Remarque : les fractions massiques déterminées à partir de mesure (de densité, d'indice de réfraction...).