



TECHNIQUE: Distillation

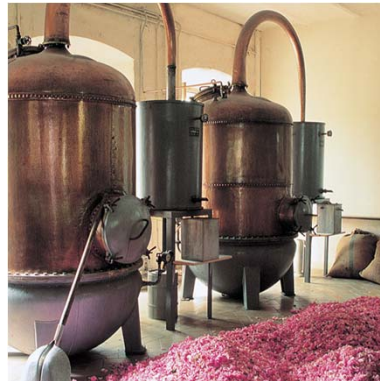
1

Utilité

La distillation est un procédé permettant la **séparation de différentes substances liquides** à partir d'un mélange.

Les applications usuelles de la distillation sont :

- l'élimination d'un produit en cours de réaction chimique ou d'un solvant,
- l'isolation d'un composé naturel ou de plusieurs composés, obtenus après une réaction chimique,
- la purification d'un composé.



2

Principe

La distillation consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir, après une succession de vaporisations et de condensations, une fraction dite *légère* appelée le **distillat**. Celui-ci correspond au produit le plus volatil qui a le point d'ébullition le plus bas et qui distille en premier.

Dans le ballon, il reste la fraction dite *lourde* appelée le résidu.

La différence entre les compositions du distillat (vapeur émise) et du liquide en ébullition est le principe exploité pendant la distillation.

Le principe des différentes techniques de distillation fait appel aux lois qui régissent l'équilibre liquide - vapeur des corps purs et des mélanges.

3

Équilibre liquide-vapeur

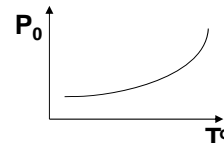
1. En vase clos:

Un liquide enfermé en vase clos est toujours en présence de sa vapeur. Il y a un équilibre entre le liquide et la vapeur émise par celui-ci, appelé **vapeur saturante P_0** .



Dans le cas d'un corps pur, la vapeur saturante P_0 est régie par trois règles :

- P_0 est constante à une température donnée,
- P_0 augmente avec la température,
- P_0 est indépendante de la quantité de liquide enfermée dans le récipient.



4

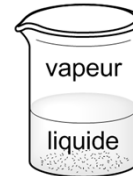
Équilibre liquide-vapeur

2. En système ouvert:

La vapeur s'échappe

→ équilibre rompu: $P < P_0$

→ **évaporation**



La vapeur continue à diffuser dans l'atmosphère et l'évaporation se poursuit jusqu'à épuisement du liquide.

La vitesse d'évaporation augmente avec la température et par élimination des vapeurs émises.

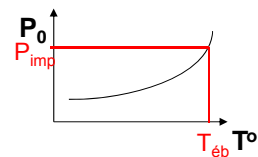
5

Équilibre liquide-vapeur

3. En système ouvert avec chauffage:

Quand $T \uparrow$, $P_0 \uparrow$ jusqu'à atteindre $P_{imposée}$

En principe, $P_{imp} = P_{atm} = 760 \text{ mmHg}$



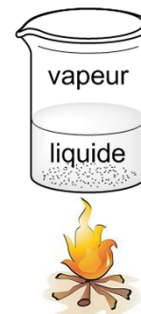
Lorsque $P_0 = P_{imp} \rightarrow$ **Ébullition** !

La $T_{éb.}$ reste constante pendant toute la durée de l'ébullition.

Il y a alors formation de micro-bulles de gaz, d'où l'intérêt d'agiter le liquide.

La $T_{ébullition}$ dépend de P_{imp} donc T ($^{\circ}\text{C}$) dépend de P (mmHg).

On va pouvoir exploiter ce phénomène pour diminuer la $T_{ébullition}$ d'un liquide.

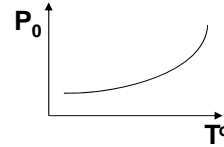


6

Équilibre liquide-vapeur

4. Condensation à l'air libre:

Quand $T \downarrow$, $P_0 \downarrow$: le nombre de molécules pouvant rester en phase vapeur dans un volume donné diminue: les molécules éliminées sont condensées à l'état liquide.

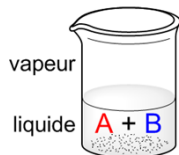


Lorsque $P_0 = P_{\text{imp}} \rightarrow$ **Condensation** !

La température de début de condensation est appelée **point de rosée**. Pour une même P_{imp} (pression extérieure), la température du point de rosée est identique à la température du point d'ébullition d'un liquide considéré.

7

Cas d'un mélange binaire idéal



Mélange liquide formé de deux composants, A et B avec $T_{\text{éb}}^{\text{A}}$ et $T_{\text{éb}}^{\text{B}}$

X_A = fraction molaire de A dans le liquide
 Y_A = fraction molaire de A dans la vapeur

Composition du liquide

$$X_A + X_B = 1$$

$$X_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_{\text{liquide}} = 1 - X_B$$

$$X_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_{\text{liquide}} = 1 - X_A$$

Composition de la vapeur

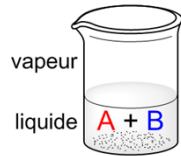
$$Y_A + Y_B = 1$$

$$Y_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}} = 1 - Y_B$$

$$Y_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}} = 1 - Y_A$$

8

Cas d'un mélange binaire idéal



La pression au dessus du mélange A + B liquide

$$\begin{aligned}
 P &= P_A + P_B \\
 &\neq P_0^A + P_0^B \quad (\text{Si seul, à la même température}) \\
 &= P_0^A X_A + P_0^B X_B \quad \text{Loi de Raoult}
 \end{aligned}$$

Loi de Raoult

« La pression de vapeur d'une solution idéale est dépendante de la pression partielle de chaque constituant et de leur fraction molaire respective. »

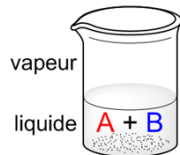
Ce que ça veut dire : la composition de la vapeur dépend de la composition du liquide (X) et de la volatilité relative de chacun des deux constituants (P_0).

9

Cas d'un mélange binaire idéal

Quelle est la composition de la vapeur ?

$Y_A ? Y_B ?$



$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{\left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}}}{\left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right)_{\text{vapeur}}} = \frac{(n_A)_{\text{vapeur}}}{(n_B)_{\text{vapeur}}} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_0^A X_A}{P_0^B X_B}$$

Si je considère que A est le composé le plus volatil :

$$\implies P_0^A > P_0^B$$

$$\implies \frac{P_0^A}{P_0^B} > 1$$

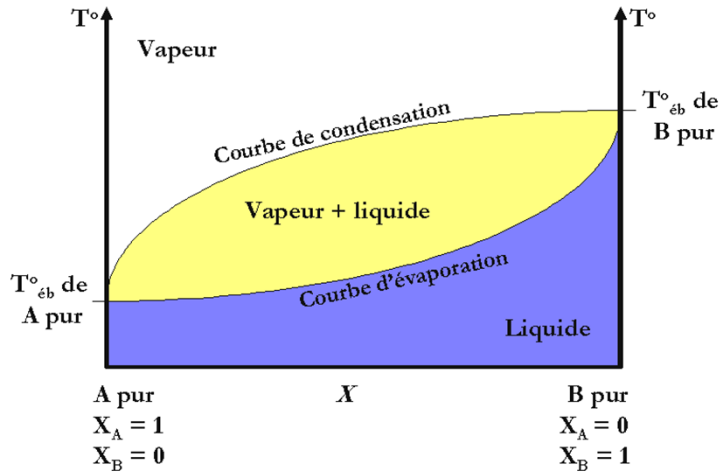
$$\implies \frac{Y^A}{Y^B} = \frac{P_0^A X^A}{P_0^B X^B} > \frac{X^A}{X^B}$$

La vapeur est plus riche en composé le plus volatil que le liquide lui-même !

La distillation repose sur ce fait !

10

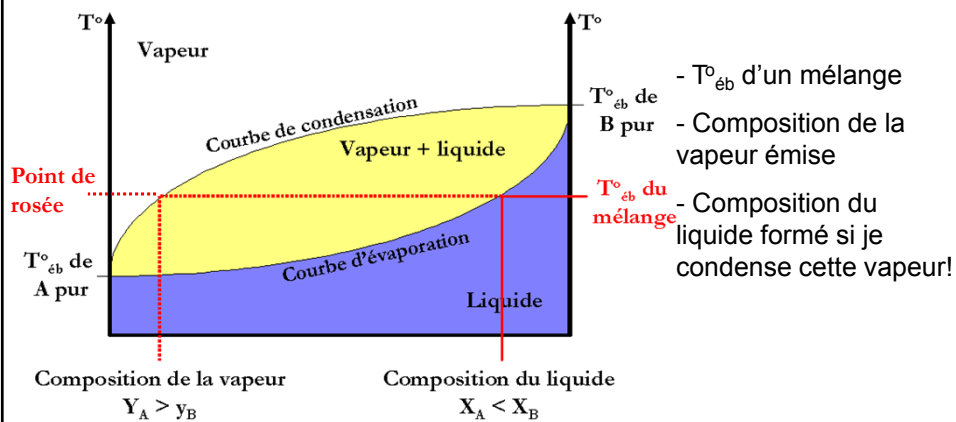
Diagramme d'équilibre liquide-vapeur



11

Distillation élémentaire

La vapeur est plus riche en A et le liquide est plus riche en B.

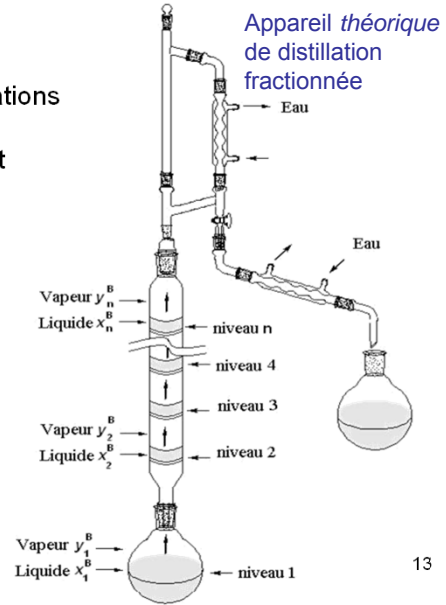
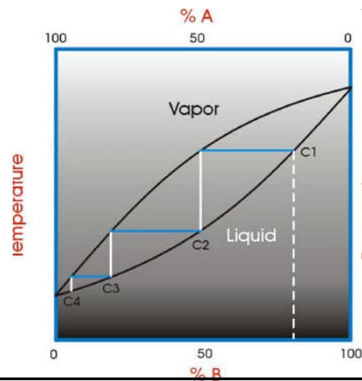


12

Distillation fractionnée

Suite de distillations élémentaires
 → Suite d'évaporations/condensations

Équilibre entre la vapeur montante et
 le liquide redescendant



13

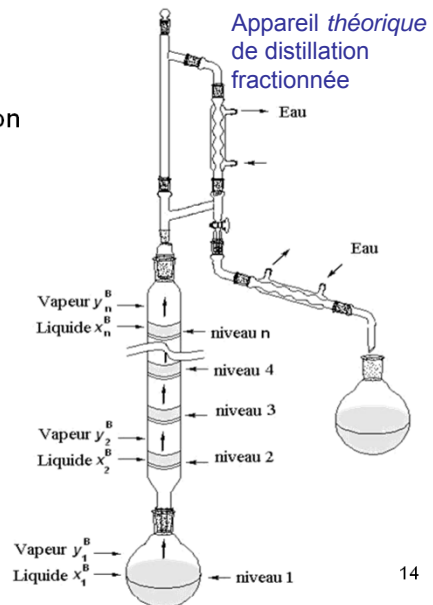
Distillation fractionnée

Suite de distillations élémentaires
 → Suite d'évaporation/condensation

Équilibre entre la vapeur montante et
 le liquide redescendant

T^o en bas/ T^o en haut de la colonne ?

Évolution de la T^o_{eb} du mélange dans
 le bouilleur ?

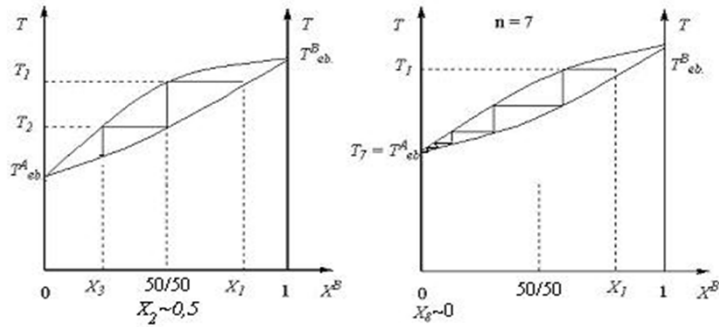


14

Distillation fractionnée

La composition du distillat est fonction de trois facteurs :

1) *Le nombre de plateaux*



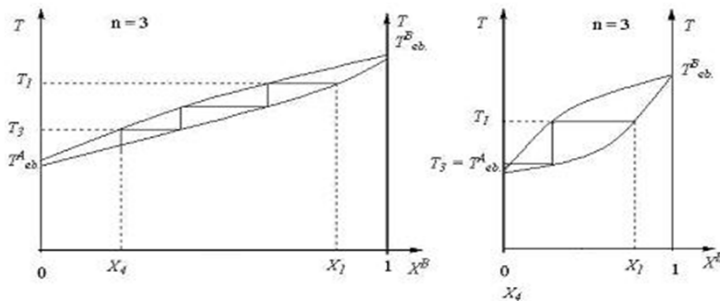
Plus le nombre de plateaux n est élevé, plus le distillat est riche en A. Au dessus d'une certaine valeur de n (7 ci-dessus à droite), sa composition est assimilable à A pur.

15

Distillation fractionnée

La composition du distillat est fonction de trois facteurs :

2) *La forme du fuseau*



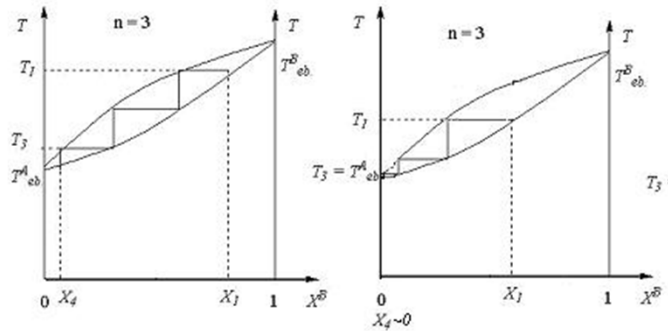
Plus le fuseau est mince (i.e. que $T^0_{éb}{}^A$ et $T^0_{éb}{}^B$ sont rapprochés), moins l'obtention de A pur est probable.

16

Distillation fractionnée

La composition du distillat est fonction de trois facteurs :

3) La composition X_1 de départ du mélange liquide



Plus la composition de départ du mélange (X_1) est proche de zéro (0 correspond à A pur), plus le distillat est riche en A. L'enrichissement du mélange nécessitera donc moins de plateaux.

17

Pouvoir séparateur

Plus l'écart des températures extrêmes des colonnes (entre le niveau 1 : bouilleur et le niveau n : tête de colonne) est grand, plus le pouvoir séparateur est grand.

Il dépend des qualités intrinsèques de la colonne (géométrie, remplissage, isolation thermique) et des conditions expérimentales (température, pression, taux de reflux, débit de prélèvement, engorgement, régulation du régime de distillation).

Il est important d'éviter les pertes de chaleur entre la colonne et l'extérieur: On peut améliorer l'isolation d'une colonne en l'entourant d'une gaine calorifique (laine de verre, cordon chauffant, feuille d'aluminium, coton).

18

Types de colonnes

La **colonne Vigreux** est la plus utilisée en laboratoire.

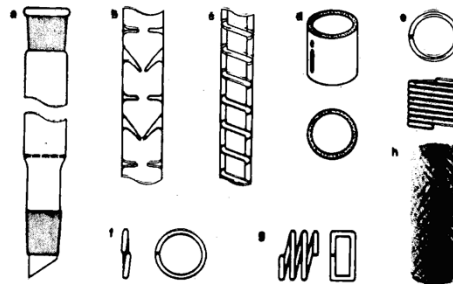


Figure 13.15 Colonnes et corps de remplissage
(Les caractéristiques techniques sont indiquées au tableau 13.1)

- a) Colonne à remplissage
- b) Colonne VIGREUX (fragment)
- c) Colonne DUFTON (fragment)
- d) Cylindres en verre ou porcelaine (anneaux RASCHIG)
- e) Hélices en verre
- f) Tores en verre (anneaux FENSKE)
- g) Anneaux métalliques (anneaux HELI-PACK)
- h) Tresse métallique enroulée (garniture MULTIKNIT)

Remarque :

Les corps métalliques ne peuvent pas être employés en présence de tous les composés chimiques.

19

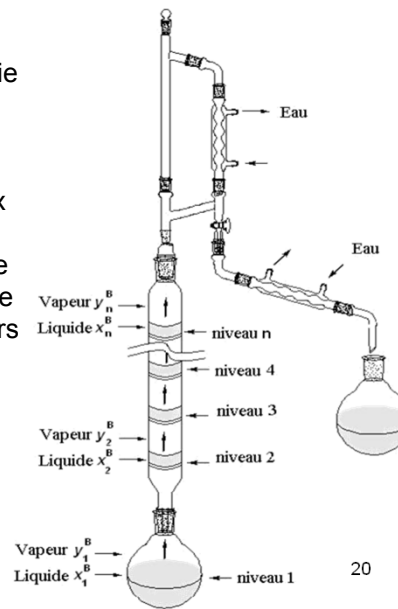
Engorgement

En tête de colonne, la fraction X_n est répartie entre la condensation vers le distillat et le reflux vers le bouilleur.

Une colonne est **engorgée** lorsque le reflux est trop grand. Le liquide ne peut plus s'écouler en direction du bouilleur. Il y a une barrière de liquide en ébullition au niveau de la colonne qui est maintenue par les vapeurs montantes.

L'engorgement peut être dû à :

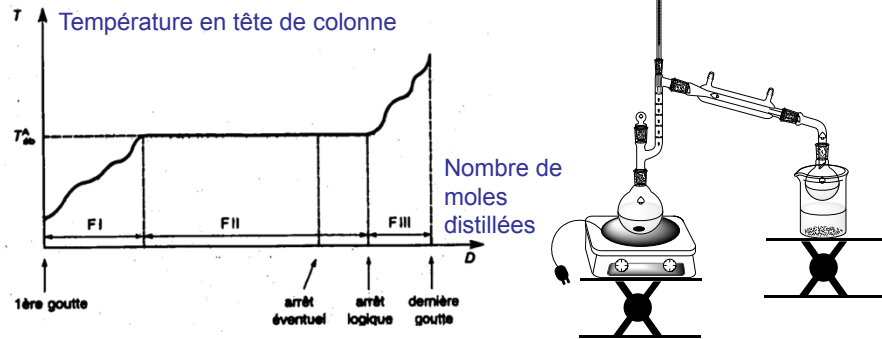
- un chauffage trop intense,
- un taux de reflux trop élevé,
- un étranglement dans la géométrie de l'appareil,
- un défaut de l'isolation thermique.



20

Courbe de distillation

Purification d'un composé:

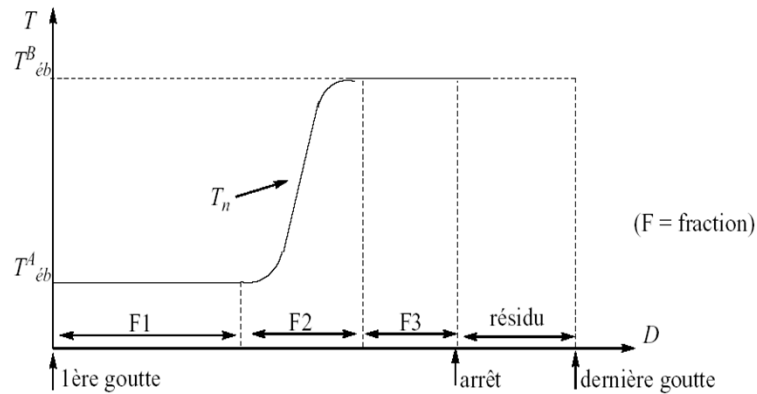


→ L'évolution de la température en tête de colonne est un indicateur.

Quelle apparence aurait une courbe de distillation pour un mélange de 2 produits ? 21

Courbe de distillation

Solution binaire idéale:

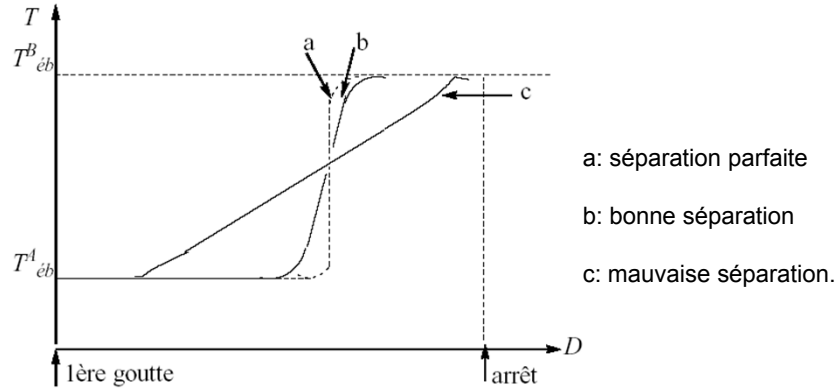


F1 contient A pur, F2 contient un mélange de A et B, alors que F3 contient B pur.

22

Qualité de la séparation

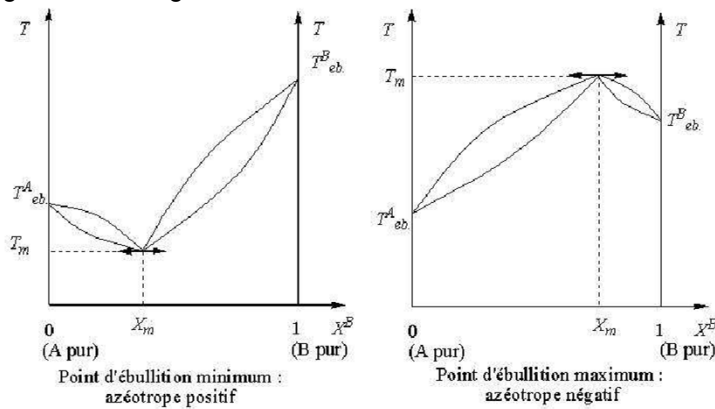
Solution binaire idéale:



23

Cas des azéotropes

Il s'agit d'un mélange binaire non idéal.

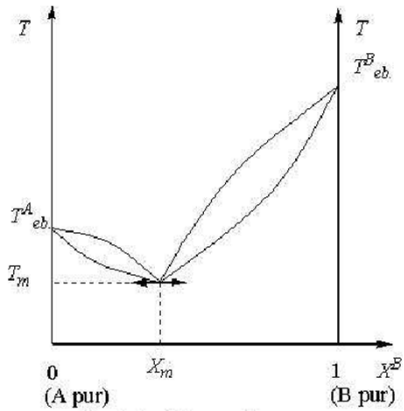


Pour les mélanges d'azéotropes, les courbes d'ébullition et de rosée passent par un T_{eb}^0 minimum ou maximum de température T_m où elles se confondent.

La composition X_m , appelée **composition azéotropique**, a un comportement, en₂₄ distillation, analogue à celui d'un corps pur.

Cas des azéotropes

Quels que soient la composition du mélange et le pouvoir séparateur de la colonne, on ne peut séparer le mélange. Au mieux, on a l'un des deux purs, mais pas les deux.

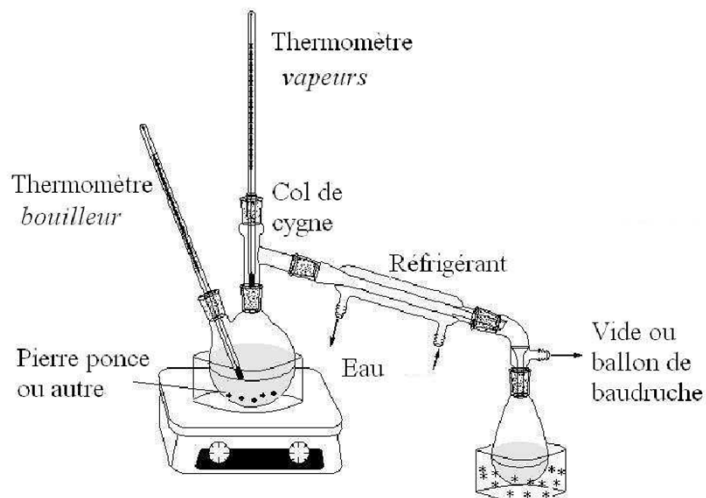


Ce phénomène peut être un inconvénient, mais peut également être un avantage. En effet, dans le cas des azéotropes positifs, cela permet de **diminuer le point d'ébullition du mélange**. On peut ainsi éliminer de l'eau ($T_{éb.} = 100\text{ °C}$) en additionnant du toluène ($T_{éb.} = 110\text{ °C}$) 1/4 v/v. L'azéotrope ainsi formé a un point d'ébullition de 85 °C .

25

Montage de distillation

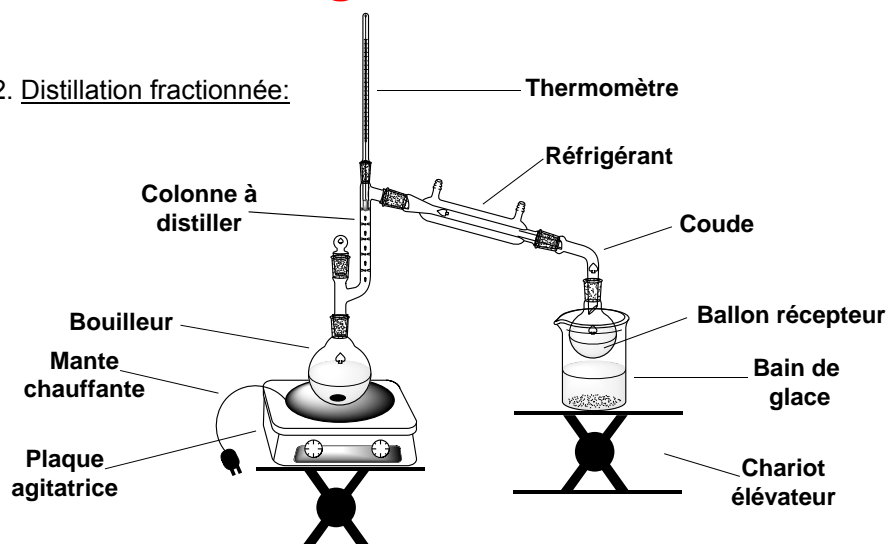
1. Distillation simple (sans colonne)



26

Montage de distillation

2. Distillation fractionnée:

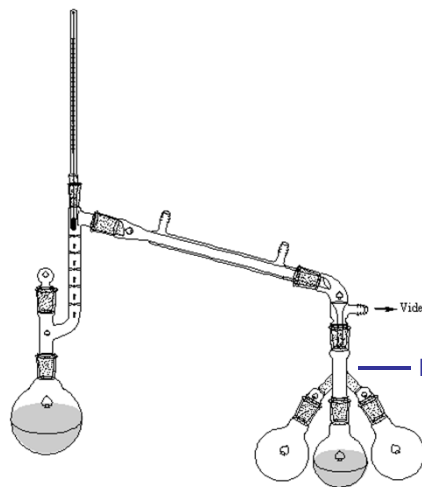


Ne **JAMAIS** brancher la mante chauffante directement au mur !!
Toujours utiliser le rhéostat !

27

Montage de distillation

3. Distillation sous vide



La distillation sous pression réduite est utilisée pour :

- des composés à haut point d'ébullition (température supérieure à 150 °C),
- des composés instables à pression atmosphérique.

Un séparateur rotatif de type "pis de vache" permet de changer le ballon réceptacle pour chaque fraction, sans casser le vide.

Pis de vache

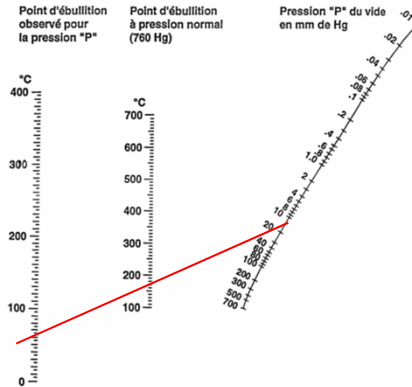
28

Distillation sous vide

Distillation sous vide :

On abaisse $P_{imp} \rightarrow T_{éb}$ baisse

On évite (limite) ainsi la dégradation thermique des produits.



Ex: vide trompe à eau (10-15 mmHg)

$T_{éb}$ 760 mmHg = 180 °C

$T_{éb}$ 10-15 mmHg = 70 °C

Conséquence sur $\Delta T_{éb}$ lors de la distillation d'un mélange ?

p. 40 des notes de cours

29

Kugelrohr

Cet appareil (« boule-à-boule ») permet de distiller de petites quantités de liquide.



30

Analyses des fractions

Pour savoir quand changer de fraction, il est important de surveiller la température en haut de la colonne.

Si le produit distillé est connu, chercher dans la littérature sa température d'ébullition.

On peut faire des analyses plus précises du distillat: par CCM, CPV, HPLC, etc. à condition que ce soit rapide!

Veiller à ne pas distiller à sec (ne pas vider le ballon bouilleur).

Il est normal qu'il reste du liquide le long de la colonne. Ce volume de retenue est constant tout au long de la distillation.

Comme pour la recristallisation, on ne peut espérer un rendement parfait pour une distillation, à moins que le produit le plus lourd soit une impureté.

31

Cahier

Dans votre cahier de laboratoire, indiquez:

- le type de colonne et sa longueur
- la température de distillation des fractions (plage de température?)
- la nature et la pression du vide (si distillation sous vide)

- les analyses faites sur les fractions

32