

Construction du diagramme binaire isobare eau-propan-1-ol

Jean-Christophe Hannachi

Résumé Cet article présente un TP dont l'objet est la construction du diagramme binaire isobare eau-propanol. Les valeurs obtenues permettent d'étudier la distillation de ce mélange et en particulier, de mettre en évidence l'azéotrope.

Mots-clés Diagramme binaire, distillation, azéotrope, réfractométrie.

Abstract Binary isobar diagram of water-propan-1-ol's construction

This article introduces some practical work whose goal is to draw the temperature-composition phase diagram of water-propanol. The values obtained make it possible to study the distillation of the mixture and in particular to focus on the azeotrope.

Keywords Binary diagram, distillation, azeotrope, refractometry.

Dans un enseignement de chimie, certains chapitres sont difficiles à illustrer en travaux pratiques. Le cours sur les diagrammes binaires fait partie de cette catégorie, les manipulations pas trop gourmandes en solvants ou verrerie spécifique n'étant pas légion. Dans cet article, est proposé un TP simple qui permet d'obtenir le diagramme binaire liquide-vapeur isobare (à pression atmosphérique) entre l'eau et le propan-1-ol (appelé dans la suite propanol). Il peut s'adresser par exemple à une classe préparatoire aux grandes écoles (CPGE) de 2^e année (ce thème apparaissant explicitement dans les nouveaux programmes de TP de la filière mathématiques et physique, MP), et peut également intervenir dans la préparation des concours de recrutement de l'éducation nationale. En plus de la partie spécifique sur les binaires et la distillation, cette expérience met l'accent sur la méthode réfractométrique et utilise un montage de verrerie original et intéressant. Pour obtenir un beau diagramme, ce TP nécessite une grande application de la part des élèves ; il y a donc un challenge intéressant lors de la séance.

Choix du système étudié [1]

L'objectif étant de faire une manipulation réalisable dans un laboratoire de lycée, le premier constituant chimique choisi est l'eau (C₁) auquel il reste à ajouter un solvant organique (C₂). Les contraintes sont nombreuses : la miscibilité des deux liquides doit être totale à température ambiante, le solvant choisi doit être peu onéreux et de manipulation simple, et le diagramme final doit être intéressant. La famille des alcools retient vite l'attention. Sachant que dès le butan-1-ol, on observe des phénomènes de démixtion à température ambiante, le choix est restreint. Après avoir écarté le méthanol (trop toxique et volatil), l'éthanol (azéotrope trop proche de l'éthanol pur), on arrive au propanol qui présente plusieurs avantages. En particulier, son point d'ébullition étant proche de celui de l'eau, le diagramme binaire risque d'avoir des fuseaux importants qui pourront être mis en évidence expérimentalement (voir

Tableau I - Caractéristiques des constituants.

	Eau	Propanol
Formule semi-développée	H ₂ O	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH
Poids molaire (g/mol)	18,0	60,1
Densité	1,0	0,80
Température d'ébullition (°C)	100	97
Point éclair (°C)	-	15

tableau I). Cependant, la manipulation de cet alcool nécessite de prendre quelques précautions opératoires, liées surtout à son inflammabilité (F) ; ce composé est associé aux phrases R 11, 41, 67 et S 7, 16, 24, 26, 39.

Pour analyser la composition des différents mélanges liquides, la méthode choisie est la mesure de l'indice de réfraction n . Ici apparaît un autre avantage du propanol : l'indice de réfraction des alcools croît avec la taille de la chaîne carbonée (tableau II). Ainsi, le propanol est à la fois totalement miscible à l'eau à température ambiante tout en ayant un indice de réfraction éloigné de celui de l'eau ; on gagnera donc en précision.

Tableau II - Indice de réfraction de différents alcools.

Alcools	Méthanol	Éthanol	Propan-1-ol	Propan-2-ol
$n_D^{20(1)}$	1,3280 - 1,3300	1,3600 - 1,3630	1,3837	1,3774

Courbe d'étalonnage

On cherche d'abord à tracer la courbe d'étalonnage reliant l'indice de réfraction n d'un mélange binaire liquide eau-propanol en fonction de la fraction molaire x_2 de l'alcool dans la phase liquide. En pratique, la température de la mesure est fixée à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté. Usuellement, les indices de réfraction sont plutôt tabulés à 20 °C, mais ce choix de température permet de réaliser cette expérience même par temps chaud. On utilise un réfractomètre d'Abbe qui, tout en utilisant la lumière blanche,

Tableau III - Indice de réfraction d'un mélange binaire eau-propanol.

$V(C_1)$	19	18	20	15	10	5	3	2	1	0,5
$V(C_2)$	1	2	5	10	15	15	17	18	19	20
x_2 (%)	1,2	2,6	5,7	13,8	26,4	41,8	57,6	68,3	82,0	90,6
n (25 °C)	1,3360	1,3398	1,3475	1,3593	1,3696	1,3760	1,3796	1,3811	1,3827	1,3829

donne une valeur comparable à celle obtenue sur la raie D du sodium ; on obtient donc $n = n_D^{25}$.

Pour l'organisation de la séance, si l'on veut éviter les mesures multiples et fastidieuses, il peut être intéressant de ne faire déterminer à chaque groupe d'élèves qu'une partie du diagramme ; l'ensemble des valeurs obtenues sur la classe est mis en commun et permet d'obtenir le diagramme final. Ainsi, chaque groupe d'élèves fait un point de la courbe d'étalonnage, puis détermine deux points du diagramme binaire.

En pratique, dans un tricol de 100 mL, la première étape est de confectionner la charge pour une fraction molaire en propanol x_2 donnée (on donne en réalité les volumes engagés de C_1 et C_2 en millilitres ; les élèves calculent le x_2 associé). Après une homogénéisation vigoureuse (le système ne sera plus agité par la suite), chaque groupe mesure l'indice de réfraction n à 25 °C. Le mélange est conservé pour la suite de l'expérience.

Le tableau III présente un aperçu des résultats obtenus (le dernier chiffre donné pour n est estimé, on le laisse ici pour éviter d'ajouter une incertitude d'arrondi). On ajoute à ceci la mesure pour les liquides pris purs, et on obtient (toujours à 25 °C) :

$$n(\text{eau}) = 1,3325 \text{ et } n(\text{propanol}) = 1,3830.$$

On peut remarquer que la valeur obtenue pour l'eau est en accord avec les valeurs des tables (pour l'eau pure, $n_D^{24} = 1,33262$ et $n_D^{26} = 1,33241$) [2]. On en déduit la courbe d'étalonnage (figure 1) sur laquelle on s'aperçoit que l'analyse du mélange liquide sera d'autant plus précise que celui-ci sera riche en eau. De plus, on voit déjà que le mélange binaire n'est pas idéal, la caractéristique n'étant pas une droite. Ceci était prévisible vu la nature des deux molécules mises en jeu.

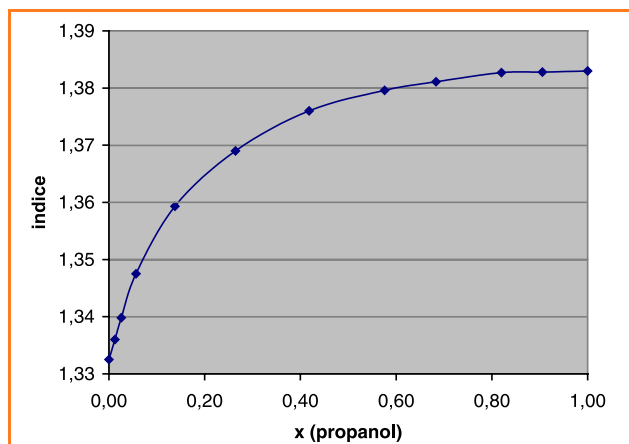


Figure 1 - Courbe d'étalonnage.

Obtention du diagramme binaire

Le tricol contenant le mélange précédent sert de base pour le montage expérimental de détermination du diagramme binaire.

Description du montage

Le tricol est muni d'un réfrigérant droit vertical et de deux bouchons en caoutchouc percés sur chaque tubulure latérale. Dans l'un, on introduit un thermomètre électrique. Dans l'autre, on introduit une pipette pasteur munie d'une mini poire d'aspiration. On confectionne, en humidifiant une bande repliée de papier absorbant, un réfrigérant de fortune qu'on entoure autour de la base de la pipette (voir figure 2).

Lors de la mise au point de l'expérience, je me suis heurté à des problèmes de reproductibilité dans la mesure des températures. Certaines précautions sont à prendre : le capteur de température doit être enfoncé au maximum sans toutefois entrer en contact avec la phase liquide. Le volume global de la phase liquide initiale (ici entre 20 et 25 mL) doit être ajusté suivant la nature de la verrerie et du thermomètre utilisés.



Figure 2 - Le montage expérimental.

Principe de la mesure

Le montage fini et le réfrigérant étant mis en marche, on porte le mélange à reflux. Il faut attendre suffisamment longtemps pour que la température soit bien stable (la valeur devant être constante pendant plusieurs minutes) : on obtient T . Pour récupérer la phase vapeur, on utilise la pipette pasteur qui fait office de microréfrigérant. Pendant le reflux initial, une goutte de liquide apparaît en bout de la pipette et stoppe la condensation. Pour prélever la phase

vapeur, on appuie quelques fois légèrement sur la mini poire pour libérer ainsi l'extrémité de la pipette. Les vapeurs entrent et se recondensent sur la partie refroidie : on obtient rapidement quelques gouttes de liquide. Le chauffage est alors coupé et retiré, le système est rapidement refroidi et sans attendre, on retire la pipette (on rebouche le trou du bouchon libéré) dont on obstrue l'extrémité avec l'index. Après avoir laissé refroidir le liquide prélevé, on mesure l'indice de réfraction n_{vap} des quelques gouttes correspondant à la phase vapeur recondensée. A l'aide de la courbe d'étalonnage, on estime y_2 , la fraction molaire en propanol de la phase vapeur en équilibre, lors du reflux, avec une phase liquide à x_2 en alcool.

On obtient alors deux points du diagramme binaire : (x_2 ; T) qui appartient à la courbe d'ébullition, (y_2 ; T) qui appartient à la courbe de rosée.

Commentaires

En plus d'être facilement réalisable, le dispositif de prélèvement du distillat présente d'autres avantages. D'abord, on aurait pu envisager d'intercaler une pièce de verrerie plus volumineuse (par exemple un appareil de Dean et Stark) pour récupérer les vapeurs recondensées, mais ceci entraîne deux problèmes. D'une part, la verrerie intercalée sert de colonne de distillation et fausse la mesure. D'autre part, lors du reflux, tout le dispositif est mouillé par du liquide qui a une composition *a priori* distincte de la charge ; plus ce volume est important, plus la charge dévie de la composition x_2 , valeur pourtant utilisée pour tracer le diagramme. Ici, la pipette pasteur prélève la phase vapeur directement dans le tricol et n'augmente pas notablement la taille du dispositif.

Valeurs obtenues

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau IV*. La dernière valeur ($x_2 = 0,96$) est à prendre avec précaution. D'abord, il est certain que l'incertitude pour prélever 0,2 mL d'eau est grande. Ensuite, on récupère un distillat très riche en propanol ; or dans ce cas, n varie peu avec la composition du mélange liquide, d'où une grande imprécision sur y_2 . Ainsi, le positionnement des deux points associés à $x_2 = 0,96$ est entaché d'incertitudes, surtout celui lié à la courbe de rosée.

Mesure du point azéotrope

Pour confirmer et compléter le diagramme (voir *figure 3*), on associe à la construction précédente la détermination directe du point azéotrope. Pour cela, on effectue la distillation d'un mélange en utilisant par exemple une colonne Vigreux importante. La charge initiale ne doit pas être trop éloignée de l'azéotrope pour être sûr que la

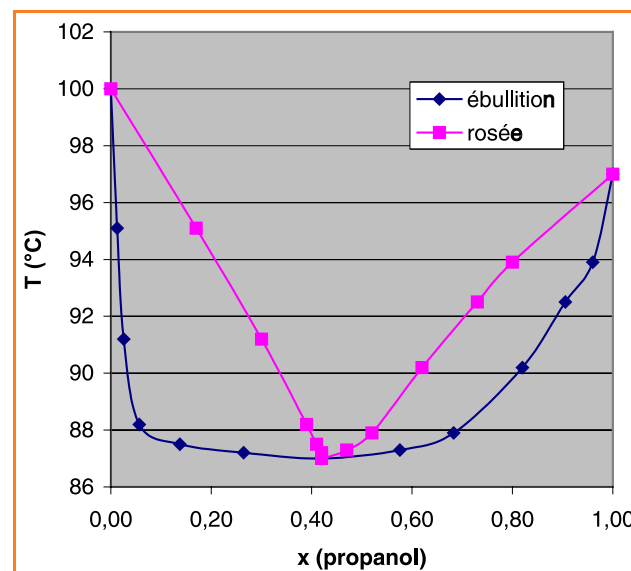


Figure 3 - Diagramme binaire eau-propanol.

capacité de séparation de la colonne soit suffisante ; elle doit quand même en être un peu éloignée pour que la démonstration expérimentale et la discussion avec les élèves conservent toute sa pertinence. Ainsi, partant d'une charge 80 % en propanol (en volume), avec une colonne Vigreux de 40 cm, on obtient un distillat à 87,2 °C qui présente un indice de réfraction $n = 1,3758$, soit une fraction molaire de 0,42 en propanol. **L'azéotrope expérimental correspond donc au point de coordonnées (0,42 ; 87,2).**

Dans la littérature [3], l'azéotrope est donné à 88,1 °C et 71,8 % en propanol (en masse) ; ceci implique un point azéotrope de coordonnées (0,43 ; 88,1). L'accord au niveau de la composition est très bon. En revanche, on observe un décalage de près de 1 °C sur la température de l'azéotrope. Devant ce problème, un essai avec le même montage a été fait sur de l'eau distillée pure : la température du reflux s'est stabilisée à 99,3 °C (on laisse quand même 100 °C sur le diagramme pour des raisons de clarté). Il semblerait donc que le diagramme obtenu expérimentalement soit légèrement décalé en température. On peut expliquer ceci soit par un léger défaut de référence du thermomètre, ses mesures relatives restant correctes ; soit en raison de la valeur de la pression à laquelle est faite l'expérience (variable suivant le temps, influencée aussi par l'aspiration de la hotte).

Conclusion

Cette expérience a pour thème central les diagrammes binaires. La méthode expérimentale utilisée et les précautions qui l'entourent permettent d'illustrer et de discuter les propriétés de ces diagrammes. Ce TP fait également

Tableau IV - Valeurs obtenues.

V(C ₁)	19	18	20	15	10	5	3	2	1	0,5	0,2
V(C ₂)	1	2	5	10	15	15	17	18	19	20	20
x_2 (%)	1,2	2,6	5,7	13,8	26,4	41,8	57,6	68,3	82,0	90,6	96,0
T (°C)	95,1	91,2	88,2	87,5	87,2	87,0	87,3	87,9	90,2	92,5	93,9
n_{vap}	1,3626	1,3714	1,3749	1,3757	1,3760	1,3760	1,3774	1,3783	1,3803	1,3816	1,3823
y_2 (%)	17	30	39	41	42	42	47	52	62	73	80

intervenir de la verrerie usuellement utilisée en chimie organique et met en avant la méthode réfractométrique, les points d'intérêts sont multiples. En outre, à travers la mesure du point azéotrope par une distillation sur colonne, on peut utiliser directement le diagramme obtenu pour expliquer quelques applications courantes relatives aux diagrammes binaires.

Du point de vue pratique, si l'on veut limiter la quantité de propanol utilisée (tel qu'il est décrit dans ce texte, ce TP nécessite au moins 150 mL d'alcool) et faciliter les mesures, on peut se limiter à la construction du fuseau de gauche en ajoutant des solutions initiales de composition inférieure à celle de l'azéotrope. Les mélanges analysés seront plus riches en eau et donc, les indices de réfraction seront plus étalés, les éventuelles erreurs de mesure auront moins de conséquences.

Notes et références

- [1] Toutes les données sont accessibles dans les catalogues usuels de produits chimiques, par exemple celui de Acros.
- [2] Bernard M., Busnot F., *Usuel de chimie générale et minérale*, 2^e ed., Dunod, 1996.
- [3] *Handbook of Chemistry and Physics*, 54^e ed.



Jean-Christophe Hannachi
est professeur de chimie en PC* au lycée Pierre de Fermat à Toulouse*.

* Lycée Pierre de Fermat, Parvis des Jacobins,
BP 7013, 31068 Toulouse Cedex 07.
Courriel : jc.hannachi@wanadoo.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions **D'Île** de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,....

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Régisseur exclusif
de la Revue **l'ACTUALITÉ CHIMIQUE**

Editions D'Île de France
102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr