

12. Azéotrope

BUT

Etudier la composition de la phase liquide et celle de la phase vapeur, en fonction de la température, au cours de la distillation de mélanges eau-acide chlorhydrique.

Référence : Travaux Pratiques
de Chimie -

François Souil

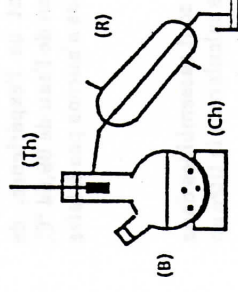
Bréal p 113

1. Distillation simple d'un azéotrope

(Etude 3 heures environ.)

1.1. Appareillage

Figure 1



L'appareil se compose d'un ballon bicol (B) de 1 L, muni d'un thermomètre (Th) à sa partie supérieure, et complété d'un réfrigérant (R). Il est à demi plein d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 % en masse environ, et chauffé au moyen d'un chauffe-ballon (Ch), ou à défaut, d'un bec Bunsen. Comme il est habituel, quelques grains de pierre ponce régularisent l'ébullition. Remarque la position du réservoir du thermomètre.

1.2. Protocole

1.2.1. Chauffage

Il doit être réglé de façon à obtenir un léger ruissellement sur le thermomètre qui indiquera la température d'équilibre liquide-vapeur de la solution (sur le thermomètre), très voisine de celle de la solution dans le ballon ; le réfrigérant doit laisser écouler le liquide goutte à goutte (environ deux gouttes par seconde).

1.2.2. Prélèvements

Préparer deux séries de tubes marqués D₁, D₂, ... portant des repères à 8 mL, pour recueillir les distillats, et R₁, R₂, ... pour les prélèvements de résidus (du ballon).

1.2.2.1. Distillats

Noter la température et recueillir dans D₁, 7 à 8 mL de distillat, boucher le tube et laisser refroidir. Attendre que la température soit montée de 0,2, ou 0,5 °C, pour mettre un nouveau tube, noter la température et recueillir 8 mL de distillat...

1.2.2.2. Résidus

Noter la température ; ouvrir le bouchon du col latéral, prélever rapidement (poire et pipette graduée, qui pourra être sacrifiée, à cause du résidu de dilatation thermique) environ 8 mL ; les verser dans le tube R₁ ; boucher et refroidir. Boucher le col latéral. Recommencer... Continuer comme pour les distillats, jusqu'à température stationnaire : la composition est alors fixe, c'est celle de l'azéotrope.

Remarque

La composition de la phase vapeur variant vite au voisinage de l'azéotrope (c.f.

résultats), il est nécessaire de faire au moins 2 prélèvements séparés par 20 mL de distillat. Vérifier l'égalité de composition des phases liquide et vapeur (à 0,02 mol.L⁻¹ près) : c'est le critère de fin d'expérience.

1.2.2.3. Dosages des prélèvements

Pipeter 5 mL de chaque prélèvement après refroidissement ; doser par la soude titrée à 1,000 mol.L⁻¹, en présence de méthylrouge comme indicateur.

1.3. Résultats

1.4.1. Correction de l'échelle du thermomètre

Laver très soigneusement l'appareil (ou utiliser un appareil identique) ; y faire bouillir 300 mL d'eau pure, noter la température d'ébullition.

Lire au baromètre la pression atmosphérique actuelle et utiliser la table suivante, en interpolant si besoin :

p (mm de Hg)	733,3	746,5	760,0	773,7	787,6
T _{eb} (°C)	99,00	99,50	100,00	100,50	101,00

La pression atmosphérique est (par exemple), au moment de l'expérience, de 750 mm de mercure, ce qui correspond à un point d'ébullition de l'eau de 99,64 °C. Le thermomètre indique (par exemple) 99,6 °C $\pm$ 0,2 °C. Nous n'aurons pas à faire de correction de lecture de température.

1.3.2. Exploitation des résultats

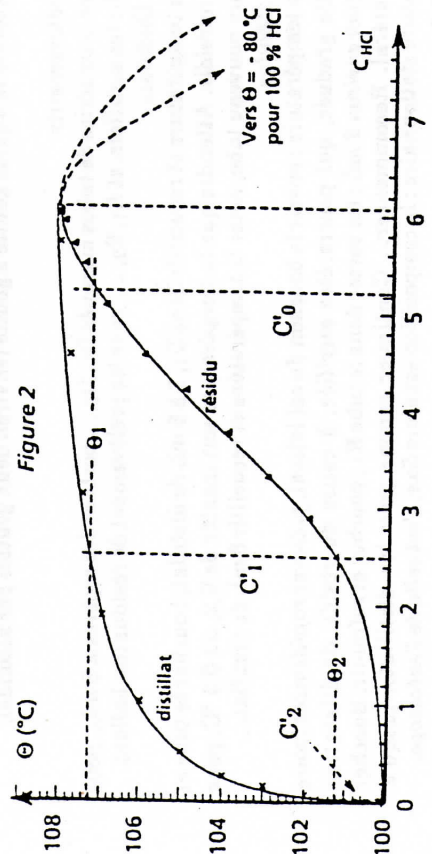
Les valeurs trouvées des concentrations successives d'acide sont rassemblées dans un tableau, et figurées sur un graphique. Pour l'azéotrope, nous calculerons le titre en % massique, pour le comparer à la valeur de la littérature.

1.4.2.1. Tableau résumé des résultats (mol.L⁻¹)

Θ (°C)	102	103	104	105	106	107	107,5	107,8	108	108,1
C ₁₀₁ dans le résidu	2,88	3,30	3,76	4,18	4,54	5,06	5,48	5,68	5,92	6,00
C ₁₀₁ dans le distillat	0,06	0,16	0,26	0,50	1,00	1,85	3,10	4,54	5,68	6,02

1.3.2.2. Graphe des résultats (figure 2)

Figure 2



La valeur moyenne retenue pour la composition de l'azéotrope est 6,01 mol.L.⁻¹ ± 0,03 mol.L.⁻¹, sous une pression de 750 mm de Hg, et il bout à 108,1 °C ± 0,2 °C. Nous observons deux fuseaux, contrairement à la distillation de mélanges ne donnant pas lieu à azéotrope. Cet azéotrope bout à la température maximale, d'où le nom d'azéotrope à maximum. Les mélanges eau-éthanol, au contraire, conduisent à un azéotrope à minimum (TP n° 11.§ 1.2.5.).

1.3.2.3. Calcul d'incertitude

Soit C_0 (1,000 mol.L⁻¹) la concentration connue à 0,1 % près de la soude utilisée, appelons V le volume de soude qui est nécessaire au dosage de l'acide contenu dans un échantillon quelconque (distillat ou résidu) de volume v , la concentration de l'acide est : $C = C_0 \times V/v$; $\Delta C/C = \Delta C_0/C_0 + \Delta V/V + \Delta v/v$. L'erreur relative sur le titre de la soude est $\Delta C_0/C_0 = 1/1000$; tous les volumes prélevés à la pipette (v) sont égaux à 5,00 mL. L'erreur relative sur ces prélèvements est de $2/1000$ (TP n° 1); l'erreur absolue sur les volumes de dosage est de 0,1 mL; pour l'acide initial : $V = V_0 = 13,4 \text{ mL} \pm 0,1 \text{ mL}$; il faut 30,0 mL $\pm 0,1 \text{ mL}$ de soude pour doser 5,00 mL d'azéolope; l'erreur relative $\Delta C/C = 1/1000 + 0,1/13,4 + 2/1000 \approx 1/100$ pour l'acide initial qui est à $1,000 \times 13,4/5 = 2,68 \pm 0,03$ mol.L⁻¹;

1.3.2.4. Calcul du litre % massique

6,01 mol.L⁻¹ correspondant à 36,5 × 6,01 = 220 g.L⁻¹ d'acide. Les tables donnent la masse volumique de 1,100.103 g.L⁻¹ pour les solutions ayant cette concentration. Le titre massique est : $220 \times 100 / 1100 = 20 \%$. (Faire le calcul d'incertitude.)

On sait que la composition de l'azéotrope varie avec la pression (différence avec un corps pur). Nous trouvons dans la littérature les compositions et températures d'ébullition suivantes, en fonction de la pression (Extraits de Bonner et Titus, *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, p.633, cité par (24)) :

p (mm Hg)	50	250	500	640	740	760	1000
θ (°C)	48,724	85,205	97,578	103,967	107,859	108,584	116,185
ICI %	23,42	21,883	20,977	20,507	20,268	20,222	19,734

Remarque

A remarque
La courbe des distillats est la courbe de rosée (ou de liquéfaction), la courbe des résidus est la courbe d'ébullition commençante.

2. Distillation fractionnée d'un azéotrope

2.1. Etude de la marche de la distillation

Le graphe de la *figure 2* permet de suivre ce qui se passe dans une distillation fractionnée, dans le cas d'*azéotrope à maximum*. Parlons d'une solution de concentration C_0' : par chauffage elle émet à θ_1 des vapeurs de composition C_1' . Condensons ces vapeurs. Par chauffage, le liquide

obtenu par condensation émet, à la température θ_2 , des vapeurs de composition C'_2 (voisine de 0 % en HCl).

Condensons ces vapeurs...

Dans les colonnes on sait que ces opérations se font automatiquement ; nous voyons, qu'en haut de colonne nous obtenons de l'eau. Dans le ballon la solution se concentre jusqu'à l'azéotrope ; à ce moment toute l'eau résiduelle est engagée dans l'azéotrope : elle ne peut distiller (à 100 °C) ; la température en haut de colonne diminue ; il faut chauffer plus fort et l'azéotrope distille alors vers 108 °C.

Remarques

- Nous n'avons pas accès, dans cette expérience, à l'autre partie du diagramme qui serait obtenue pour des concentrations supérieures en HCl à celle de l'azéotrope (représentation en pointillés). Pour ces branches de courbe on peut prévoir que le chlorure d'hydrogène sera en haut de la colonne (HCl gaz) ! Donc il faudra refroidir au-dessous de son point de liquéfaction : environ - 80 °C) et que le résidu sera l'azéotrope dans le ballon.
- Les solutions de concentrations supérieures à celle de l'azéotrope perdent HCl par évaporation. HCl gaz donne, avec l'humidité de l'atmosphère, des solutions liquides, en particulier l'azéotrope ; ces solutions apparaissent comme des brouillards, appelés improprement "fumées", d'où le nom d'acide fumant donné à ces acides concentrés. En réalité l'abondance des "fumées" dépend de l'état hygrométrique de l'atmosphère : si l'atmosphère est très sèche, il n'y a pas de fumées ; si l'atmosphère est très humide, même les solutions à 2 ou 3 mol.L⁻¹ fument.

2.2. Évaporation fractionnée

Elle a lieu spontanément : si on laisse un flacon d'acide chlorhydrique débouché il s'évapore de l'eau et de l'acide chlorhydrique, de telle sorte que la concentration de la solution tende vers celle de l'azéotrope : la solution se concentre ; au contraire, si elle est plus concentrée elle se dilue.

Remarque

Un raisonnement analogue montre que les solutions d'éthanol de concentrations inférieures à celle de l'azéotrope, s'appauvrissent en éthanol, par évaporation de l'azéotrope. Les autres se concentrent.

A RETENIR

- L'existence d'un azéotrope limite l'emploi de la distillation fractionnée pour purifier certains liquides.
- Interpréter les courbes d'ébullition et de rosée ; en déduire la marche d'une distillation fractionnée.
- Justifier l'existence de solutions d'acides "fumants".
- Quelques azéotropes sont à connaître : eau-éthanol, eau-acide chlorhydrique...