

LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

Adoptée par le Conseil le 27 juillet 1995

Point d'ébullition

INTRODUCTION

1. La présente version constitue une révision de la première version de la Ligne directrice 103, adoptée en 1981. Deux méthodes ont été ajoutées dans cette nouvelle version. Il s'agit de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse calorimétrique différentielle. Les autres modifications concernent essentiellement la présentation. La révision s'appuie sur la méthode de la CE "Température d'ébullition", publiée en 1992 (1).

REMARQUES PRELIMINAIRES

2. La température d'ébullition est généralement déterminée à pression ambiante et le point d'ébullition normal doit être calculé à partir de la valeur mesurée. Les substances à point d'ébullition élevé ou qui se décomposent à haute température peuvent nécessiter une pression réduite lors de la mesure. L'extrapolation sur un grand intervalle de pression est cependant peu fiable. En supposant que la chaleur de vaporisation reste constante à l'intérieur d'un intervalle de température limité autour du point d'ébullition normal, l'équation de Clapeyron-Clausius s'applique sous la forme suivante:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3 RT} + \text{constante}$$

où

p est la pression de vapeur de la substance en pascals

ΔH_v est sa chaleur de vaporisation en J mol^{-1}

R est la constante molaire des gaz parfaits = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T est la température thermodynamique en kelvins

3. L'influence des impuretés sur le point d'ébullition dépend beaucoup de la nature des impuretés. Si l'échantillon contient des impuretés volatiles, il sera peut-être nécessaire de purifier la substance.

4. Les méthodes décrites dans cette Ligne directrice peuvent s'appliquer aux substances liquides et à bas point de fusion, à condition que celles-ci ne subissent pas de changement chimique, par exemple: auto-oxydation, réarrangement, dégradation, etc., aux températures inférieures au point d'ébullition.

5. Les principes fondamentaux figurent dans les documents de référence 2 et 3.

DEFINITIONS ET UNITES

6. Le point d'ébullition normal d'un liquide est défini comme la température à laquelle la pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique standard 101,325 kPa.

7. La température du point d'ébullition est exprimée en kelvins, en fonction de la pression ambiante qui règne au moment de la mesure. Si aucune pression n'est indiquée, le résultat se rapporte à la pression standard 101,325 kPa. La conversion de degrés Celsius en kelvins est donnée par la formule

$$T = t + 273,15$$

où

T est la température thermodynamique en kelvins et t est la température en degrés Celsius.

8. La pression doit être exprimée en kPa et les autres unités se convertissent de la façon suivante:

1 bar = 100 kPa

1 mm de Hg (ou Torr) = 0,133 kPa

1 atm = 101,325 kPa

SUBSTANCES DE REFERENCE

9. L'étude de la substance ne nécessite pas de substances de référence. Certaines substances pouvant servir à l'étalonnage sont citées dans les normes reprises en annexe.

DESCRIPTION DES METHODES**Ebulliomètre****Principe**

10. Les ébulliomètres ont été mis au point pour la détermination du poids moléculaire par élévation du point d'ébullition. Ils permettent aussi de mesurer exactement ce dernier. Le liquide est chauffé en conditions d'équilibre à la pression atmosphérique jusqu'à ébullition.

Appareil

11. Un appareil simple est décrit dans la norme ASTM D 1120-72 (voir en annexe).

Méthode dynamique**Principe**

12. Cette méthode consiste à mesurer la température de recondensation de la vapeur dans le reflux, pendant que le liquide bout. La pression est réglable et la température d'ébullition correspondant à la pression de 101,325 kPa est enregistrée.

Appareil

13. L'appareil est décrit dans la Ligne directrice 104.

Méthode de distillation

Principe

14. Le liquide est distillé et la température de recondensation de la vapeur ainsi que la quantité de distillat sont mesurées.

Appareil

15. La description de l'appareil est incluse dans certaines normes, par exemple ISO 918-1983 (voir en annexe).

Méthode selon Siwoloboff

Principe

16. L'échantillon est chauffé progressivement dans un tube plongé dans un bain liquide. Le tube renfermant l'échantillon est maintenu en contact étroit avec un thermomètre; il contient en outre un capillaire d'ébullition soudé à environ 1 cm au-dessus de son extrémité inférieure (Figure 1). A l'approche de la température d'ébullition, des bulles s'échappent rapidement de l'extrémité inférieure ouverte du capillaire. Le point d'ébullition est la température à laquelle, lors d'un refroidissement momentané, le chapelet de bulles s'interrompt et le liquide monte brusquement dans le capillaire.

Figure 1
Principe selon Siwoloboff



Appareil

17. Le dispositif conçu pour le bain liquide est identique à celui de la Figure 1 de la Ligne directrice 102, à cela près qu'au point H du diagramme le tube contenant l'échantillon et le capillaire ont été ajoutés. Le tube à échantillon a un diamètre d'environ 5 mm. Le capillaire est soudé à environ 1 cm au-dessus de son extrémité inférieure. La partie soudée du capillaire doit demeurer en dessous du niveau de l'échantillon.

Mode opératoire

18. Le liquide du bain est choisi en fonction de la température d'ébullition présumée de la substance étudiée. L'huile de silicone peut être utilisée pour des températures allant jusqu'à 573 K. La paraffine liquide ne convient que pour les températures ne dépassant pas 473 K. Au départ, le chauffage du bain doit correspondre à une élévation de température de 3 K par minute. A environ 10 K en dessous du point d'ébullition présumé, l'élévation de température est ramenée à moins d'un K par minute. A l'approche de la température d'ébullition, des bulles commencent à sortir rapidement du capillaire. Le point d'ébullition est la température à laquelle, lors d'un refroidissement momentané, le chapelet de bulles s'interrompt et le liquide monte brusquement dans le capillaire.

Détection photoélectrique

Principe

19. L'échantillon est chauffé dans un capillaire placé à l'intérieur d'un bloc métallique chauffé. Un faisceau lumineux est dirigé, à travers l'échantillon, sur une cellule photoélectrique. Lorsque le point d'ébullition est atteint, les bulles qui montent dans le capillaire diminuent l'intensité lumineuse captée par la cellule photoélectrique. La cellule photoélectrique envoie un signal d'arrêt à un indicateur digital, qui affiche la température mesurée par un thermomètre à résistance, installé dans le bloc.

Appareil

20. L'appareil est celui qui est décrit au paragraphe 13 de la Ligne directrice 102.

Analyse thermique différentielle

Principe

21. On enregistre la différence de température entre deux échantillons, l'un étant la substance d'essai et l'autre une substance étalon. Les deux échantillons sont soumis au même programme de variation contrôlée de la température. Lorsque l'échantillon de la substance d'essai passe par une transition de phase impliquant un changement d'enthalpie (endothermique dans le cas de l'ébullition), celui-ci se traduit par un écart de la ligne de base de l'enregistrement de la température.

Appareil et mode opératoire

22. Voir les méthodes normalisées indiquées en annexe.

Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

Principe

23. Deux échantillons, l'un celui de la substance d'essai et l'autre celui d'une substance étalon, sont soumis au même programme de variation contrôlée de la température. L'énergie nécessaire pour annuler la différence de température entre l'échantillon de la substance d'essai et celui servant d'étalon est enregistrée. Lorsque l'échantillon subit une transition de phase impliquant un changement d'enthalpie (endothermique dans le cas de l'ébullition), celui-ci se traduit par un écart de la ligne de base de l'enregistrement du flux de chaleur.

Appareil et mode opératoire

24. Voir les méthodes normalisées indiquées en annexe.

COMPARAISON DES METHODES

25. L'applicabilité et l'estimation de la précision des différentes méthodes sont récapitulées au Tableau 1. Des détails supplémentaires figurent dans les normes énumérées à l'annexe.

Tableau 1

Méthode	Précision estimée
Ebulliomètre	± 1,4 K (jusqu'à 373 K) ⁽¹⁾ ± 2,5 K (jusqu'à 600 K) ⁽¹⁾
Méthode dynamique	± 0,5 K (jusqu'à 600 K)
Méthode de distillation	± 0,5 K (jusqu'à 600 K)
Siwoloboff	± 2,0 K (jusqu'à 600 K)
Détection photoélectrique	± 0,3 K (à 373 K)
Analyse thermique différentielle	± 0,5 K (jusqu'à 600 K) ± 2,0 K (jusqu'à 1273 K)
Analyse calorimétrique différentielle	± 0,5 K (jusqu'à 600 K) ± 2,0 K (jusqu'à 1273 K)

⁽¹⁾ Cette précision est valable pour un appareil simple, tel que celui qui est décrit dans la norme ASTM D 1120-72. Les ébulliomètres plus sophistiqués sont plus précis.

26. L'avantage des méthodes utilisant la détection photoélectrique et l'analyse thermique tient au fait que le même appareil permet de mesurer le point d'ébullition et le point de fusion. De surcroît, l'automatisation est aisée. La méthode dynamique présente l'avantage de servir aussi à déterminer la pression de vapeur. En outre, avec la méthode dynamique, il n'est pas nécessaire de calculer le point d'ébullition normal à partir de la température d'ébullition mesurée, la pression normale pouvant être maintenue durant la mesure grâce à un manostat.

RESULTATS ET RAPPORT

Résultats

27. Pour de petits écarts à la pression normale (maximum ± 5 kPa), l'équation de Sidney-Young permet de convertir la température d'ébullition mesurée en point d'ébullition normal :

$$T_n = T + (f_T \times \Delta p)$$

où

$$\Delta p = 101,325 - p$$

p est la pression en kPa

f_T est le taux de variation de la température d'ébullition en fonction de la pression, en K par kPa

T est la température d'ébullition mesurée, en K

T_n est le point d'ébullition normal

Les facteurs de correction f_T et les équations conduisant à leur approximation sont inclus dans les normes reprises en annexe. Les facteurs de correction des solvants utilisés en peinture, fournis avec la norme DIN 53171, sont reproduits dans le Tableau 2, à titre d'exemple.

Tableau 2

Température T (K)	fT (K/kPa)
323,15	0,26
348,15	0,28
373,15	0,31
398,15	0,33
423,15	0,35
448,15	0,37
473,15	0,39
498,15	0,41
523,15	0,44
548,15	0,45
573,15	0,47

Rapport d'essai

28. Le rapport d'essai doit inclure les éléments suivants:

- méthode utilisée;
- identité chimique de la substance et impuretés (étape de purification préliminaire, le cas échéant)
- estimation de la précision;
- température d'ébullition (moyenne d'au moins deux mesures comprises dans l'intervalle de la précision estimée, ainsi que les pressions, de préférence proches de la pression normale, auxquelles les mesures ont été réalisées);
- tout renseignement ou remarque utile à l'interprétation des résultats, notamment en ce qui concerne les impuretés et l'état physique de la substance.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Journal officiel des Communautés européennes L 383 A, 15-21 (1992)
- (2) Le Neindre, B. et Vodar, B. eds. (1975). IUPAC, Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London
- (3) Weissberger, R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part. I, Chapter VIII, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York.

ANNEXELISTE DES NORMESEbulliomètre

ASTM D 1120-72 Standard test method for boiling point of engine anti-freezes

Méthode de distillation (intervalle d'ébullition)

BS 4349/68 Method for determination of distillation of petroleum products

BS 4591/71 Method for the determination of distillation characteristics of organic liquids

DIN 53171 Lösungsmittel für Anstrichstoffe, Bestimmung des Siedeverhaltens

ISO 918:1983 Volatile organic liquids for industrial use - Determination of distillation characteristics

JIS K 00-66 Test method for distillation of chemical products

NF T 20-608 Distillation: détermination du rendement et de l'intervalle de distillation

Analyse thermique différentielle et analyse calorimétrique différentielle

ASTM E 472-86 Standard practice for reporting thermoanalytical data

ASTM E 473-85 Standard definitions of terms relating to thermal analysis

ASTM E 537-76 Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis

DIN 51005 Thermische Analyse (TA)