

TP 3: séparation et purification par distillation fractionnée

Cas d'une estérification

L'intégralité de l'énoncé doit être lu avant la séance de TP et vous devez avoir répondu aux questions du III)a.

A vous de gérer votre temps pendant la séance, mais sachez que faire le montage à distillation prend un peu de temps et que la distillation en elle-même nécessite au moins ½ heure, temps pendant lequel vous aurez largement l'occasion de rédiger.

I) Principe :

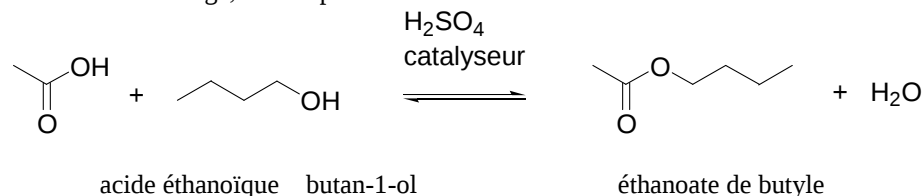
L'étape la plus laborieuse dans une synthèse organique est souvent après la réaction : le produit attendu n'est malheureusement pas seul dans le milieu réactionnel. Il peut rester des réactifs n'ayant pas totalement réagi, des sous-produits, du catalyseur ...

Il faut donc séparer un constituant du reste du mélange et souvent le purifier.

Cas étudié :

L'exemple traité est celui d'un milieu réactionnel d'estérification. Ont été porté à reflux pendant 1 heure 25 mL d'acide acétique CH_3COOH , 25 mL de butan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et 0,5 mL d'acide sulfurique (catalyseur).

Pendant le chauffage, il s'est produit la réaction suivante d'estérification :



Cette réaction est **équilibrée**, ce qui signifie qu'elle n'est pas totale et que lorsqu'il n'y a plus d'évolution de la composition, il reste dans le milieu de l'acide acétique et du butan-1-ol. D'autre part c'est une réaction **lente** ; le long chauffage à reflux permet d'accélérer l'obtention de l'état d'équilibre.

Le but de la manipulation est de séparer l'ester du milieu réactionnel, puis de le purifier par **distillation fractionnée**. Il sera ensuite analysé pour vérifier son identité et sa pureté

II) Manipulation :

a. Sécurité :

Butan-1-ol			
Acide éthanóïque			
Ethanoate de butyle			
Acide sulfurique concentré			

b. Séparation de l'ester :

- Prélever 50 mL de mélange réactionnel et les verser dans l'ampoule à décanter. Prélever 50 mL environ d'eau distillée puis la rajouter dans l'ampoule. Bien agiter ; attendre la séparation des phases. Eliminer ensuite la phase aqueuse. Verser la phase organique dans un bécher de 150 mL
- Laver la phase organique avec une solution saturée de carbonate de sodium $2\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}$: pour cela, introduire 10 mL de cette solution dans le bécher avec la phase organique. Agiter grâce à l'agitateur en verre. Verser l'ensemble à nouveau dans l'ampoule à décanter, retourner l'ampoule puis dégazer **immédiatement** en dirigeant l'ampoule vers les murs ! Agiter,

dégazer à nouveau ; recommencer ainsi jusqu'à cessation du dégagement gazeux.

- Séparer ensuite les phases. Recommencer le lavage de la phase organique avec une nouvelle portion de 10mL de solution de carbonate de sodium.
- Terminer en lavant la phase organique avec 10 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Cette dernière étape est appelée relargage.

Principe du relargage :

Le relargage sert à faire passer les dernières traces de composé(s) organique(s) de la phase aqueuse vers la phase organique. En effet, la solubilité des composés organiques déjà faible dans l'eau est encore plus faible dans l'eau salée. Les composés organiques sont ainsi « expulsés » de la phase aqueuse.

- Recueillir ensuite la phase organique dans un petit erlenmeyer, puis ajouter du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 , pour réaliser le séchage de la phase organique (cf TP 1). Il est inutile ici d'agiter.
- Filtrer la phase organique sèche dans un petit ballon rôdé de 100 mL

c. Purification du produit par distillation fractionnée :

- Peser 2 erlenmeyers qui vont servir à recueillir les 2 fractions de distillat.
- Préparer le montage de distillation fractionnée comme sur le schéma ci-contre (non légendé) :
 - pensez à surélever le support élévateur sous le chauffe-ballon pour pouvoir descendre le chauffe-ballon très rapidement en cas d'emballlement
 - penser à graisser **modérément** les rodages ; rajouter un support élévateur sous l'erlenmeyer qui va recueillir le distillat
 - vérifier que le bulbe du thermomètre est bien dans le trajet de la vapeur
 - penser à la circulation d'eau froide dans le réfrigérant

*Stabilité du montage : elle est assurée par une **pince classique sur l'encolure du ballon**, un **clip à chaque extrémité du réfrigérant** et une pince « trois doigts » sur le réfrigérant. Il est interdit de placer une pince sur la*

colonne Vigreux, (car il ne faut pas de point froid sur la colonne et parce qu'elle est fragile)

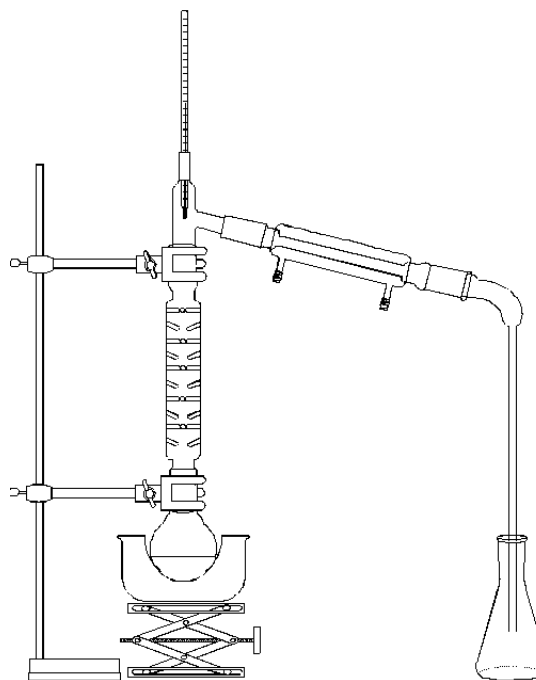
- Porter le contenu du ballon à ébullition modérée, et observer ce qui se passe dans la colonne Vigreux. Observer l'évolution de la température en tête de colonne. Recueillir une première fraction correspondant à des températures inférieures à 120°C . Placer ensuite le 2^{ème} erlenmeyer récepteur (préalablement pesé) et recueillir une deuxième fraction correspondant à des températures supérieures à 120°C . Noter la température quand elle se stabilise, elle correspond à la température d'ébullition de l'ester pur.
- Arrêter la distillation quand il reste quelques gouttes de liquide dans le ballon. **Il est important de ne jamais chauffer à sec.**
- Déterminer la masse m_{exp} d'ester purifié.

Principe simplifié de la distillation fractionnée :

Considérons un mélange de deux liquides A et B, A étant plus volatil que B (c'est-à-dire ayant une température d'ébullition plus basse).

*Si on porte à ébullition ce liquide, la vapeur émise sera **plus riche en constituant le plus volatil** (ici A).*

*Si l'ébullition est réalisée dans un ballon surmonté d'une **colonne Vigreux** (cylindre de verre garni de pointes à l'intérieur), la vapeur pénètre dans la colonne, où la température est plus basse : elle se condense partiellement (ce phénomène étant favorisé par les pointes de verre). La vapeur en équilibre est encore plus riche en A, et poursuit son ascension dans la colonne. Le phénomène précédent se produit tout le long de la colonne et si celle-ci est suffisamment haute, on récupère en haut une vapeur constituée de A quasi-pur. La vapeur est ensuite condensée dans le réfrigérant et le liquide A est recueilli. Quand tout A a été séparé, c'est au tour de B de distiller.*



d. Mesure de l'indice de réfraction de l'ester purifié :

Principe :

La lumière se propage dans un milieu matériel autre que le vide à une célérité, notée v plus faible que $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$, la célérité dans le vide. L'indice de réfraction n d'un milieu matériel défini par $n = c/v$ est caractéristique du milieu. Il peut donc permettre d'identifier un milieu inconnu.

Par exemple, l'indice de réfraction de l'eau liquide vaut 1,3330 à la température de 20 °C et pour une longueur d'onde de 589 nm (raie D du sodium).

L'indice de réfraction d'un liquide est mesuré grâce à un appareil appelé réfractomètre d'Abbe. Le principe est de former un film de liquide entre deux prismes, un système optique (basé sur la mesure de l'angle limite de réfraction) permettant de lire l'indice de réfraction de ce liquide.

- Déterminer la valeur de l'indice de réfraction de l'ester purifié à l'aide des indications du réfractomètre.

III) Questions :

a. A préparer à la maison :

Sécurité

- D'après les pictogrammes de sécurité, quelles sont les précautions opératoires à prendre ? Et quand ?

Rendement

- Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque, du butan-1-ol et de l'éthanoate de butyle.
- Déterminer les masses molaires de ces 3 composés (rappel : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$)
- Déterminer les quantités de matières introduites de chacun des réactifs (vérifier les résultats dans le tableau de données).
- En déduire la quantité maximale d'ester que l'on pourrait obtenir. Calculer la masse d'ester correspondante, $m_{\text{théo}}$.
- Donner la relation permettant de calculer le rendement η

Séparation de l'ester

- L'ion hydrogénocarbonate intervient dans deux couples acido-basiques $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. Quelle(s) réaction(s) se produit(ent) lors du lavage de la phase organique par la solution de carbonate de sodium ? Quelle est l'utilité de cette opération ?
- Pourquoi est-il préférable de réaliser le lavage final avec une solution saturée de NaCl plutôt qu'avec de l'eau ?
- Quelles impuretés le produit brut est-il susceptible de contenir (avant distillation) ?

b. Au cours de la séance :

- Refaire rapidement le schéma du montage à distillation et légender le.
- Préciser le rôle de chacun des éléments importants du montage de distillation
- Déterminer le rendement de la réaction après purification
- Donner la valeur de la température d'ébullition de l'ester
- Donner la valeur de l'indice de réfraction de l'ester purifié
- Conclure quant à la pureté de l'ester purifié.

Données :

Réactifs	$m \text{ (g)}$ ou $V \text{ (mL)}$ et $n \text{ (mmol)}$	Constantes physiques
Butan-1-ol	25 mL 273 mmol	$T_{\text{eb}} = 117^\circ\text{C}$ $d = 0.81$ solubilité dans l'eau : 79 g.L^{-1}
Acide éthanoïque	25 mL 433 mmol	$T_{\text{eb}} = 117^\circ\text{C}$ $d = 1.04$ soluble dans l'eau
Ethanoate de butyle	?	$T_{\text{eb}} = 127^\circ\text{C}$ $d = 0.88$ $n_D^{20} = 1.3940$
Acide sulfurique concentré	0.5 mL	$d = 1.81$