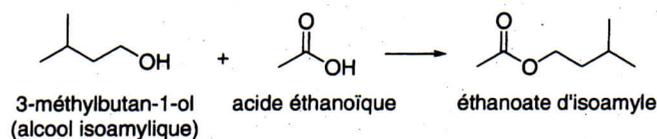


Référence : La chimie expérimentale
 2 Chimie organique
 et minérale
 R. Barbe JF le Maréchal
 Dunod p 86

5.1.3 Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau formée

Durée	Difficulté
3	2

Déplacer l'équilibre d'une réaction consiste à modifier un ou plusieurs paramètres intensifs ou extensifs de façon à favoriser la formation d'un produit désiré. En chimie organique, cela correspondra la plupart du temps à jouer sur la température¹, la concentration² ou la mise en excès d'un réactif ou en défaut d'un produit. L'expérience proposée ci-dessous se situe dans ce dernier cas. Il s'agit de déplacer l'équilibre d'estérification en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. Le dispositif utilisé s'appelle un tube décanteur de Dean-Stark. Son fonctionnement repose sur le principe de la distillation d'un hétéroazéotrope³. Il s'agit ici de l'hétéroazéotrope eau/cyclohexane.



1. Loi de Van't Hoff, à p et V constant : une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique.
2. Un acide faible dans l'eau est bien plus ionisé s'il est très dilué.
3. Un azéotrope est un mélange (ici binaire, mais ça peut être ternaire, quaternaire...) de composition définie distillant à température constante. Sur un diagramme $T = f$ (fraction molaire), l'azéotrope correspond à un extremum **commun** aux courbes de rosée (courbe supérieure) et d'ébullition (courbe inférieure). Si l'azéotrope contient deux phases à l'état liquide, il est appelé hétéroazéotrope. Par nature, la phase vapeur de l'azéotrope est homogène.

Techniques expérimentales : utilisation d'un Dean Starck ; utilisation d'une ampoule à décanter.

Produits chimiques : 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique ; $M = 88,1 \text{ g.mol.L}^{-1}$; $d = 0,8$) ; acide éthanoïque (acide acétique glacial ; $M = 60,1 \text{ g.mol.L}^{-1}$; $d = 1,05$) ; acide sulfurique (pur ; $M = 98,07$, $d = 1,84$) ; cyclohexane ; solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ; sulfate de sodium anhydre.

Matériel : ballons bicol et monocol (100 mL) ; extracteur de Dean Stark ; réfrigérant ; agitateur magnétique chauffant ; pipettes graduées ($2 \times 10 \text{ mL}$) ; pipette jaugée (5 mL) ; burette ; erlenmeyer ($2 \times 100 \text{ mL}$) ; éprouvette graduée (25 mL) ; entonnoir ; bain d'huile ; ampoule à décanter ; dispositif d'évaporation des solvants.

REMARQUE PRÉLIMINAIRE À LA SYNTHÈSE

Le facteur cinétiquement déterminant de cette réaction est l'élimination de l'eau. Celle-ci est favorisée si le milieu réactionnel bout fortement (bain chauffant à $130 \text{ }^\circ\text{C}$), et si la vapeur produite par ce chauffage ne se condense pas avant d'atteindre le tube décanter. Pour cela, il est recommandé de calorifuger le tube de verre qui amène les vapeurs au tube latéral en le recouvrant de papier aluminium.

Mode opératoire

Assembler l'appareil de Dean-Stark avec un ballon bicol de 100 mL. Remplir de cyclohexane le collecteur latéral (partie droite sur la figure 5.3).

En utilisant un entonnoir, introduire par le col latéral du ballon :

- 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0,1 mol),
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,1 mol),
- 15 mL de cyclohexane.

Retirer l'entonnoir et ajouter, à l'aide d'une pipette graduée, **goutte à goutte et sous vive agitation**, 1,00 mL d'acide sulfurique concentré.

Mettre à reflux (bain d'huile à $130 \text{ }^\circ\text{C}$).

Calorifuger (avec une feuille d'aluminium par exemple) le tube en verre qui conduit les vapeurs vers le réfrigérant à eau.

Observer que le liquide qui se forme dans la partie latérale du Dean-Stark forme deux phases.

Quand le volume d'eau recueilli est stable (au bout de 45 minutes à une heure), arrêter le chauffage.

Mesurer le volume d'eau.

Commentaires

- Le remplissage du collecteur latéral au début de l'expérience permet au volume du système chimique de ne pas être modifié lors du reflux.

- On se place dans les proportions équimolaires d'acide et d'alcool pour ne pas être dans la situation où l'équilibre est déplacé par excès de l'un des réactifs.

- On opère ainsi pour que le mélange soit le plus homogène possible : une forte concentration locale d'acide sulfurique conduit à des réactions parasites (dont la déshydratation de l'alcool).

- La phase inférieure est l'eau extraite sous forme d'hétéroazéotrope. C'est le point essentiel qui permet de mettre en évidence, d'une part, l'avancement de la réaction et, d'autre part, l'extraction d'un des produits de la réaction : l'eau.

- On attend 0,1 mol d'eau soit 1,8 mL. On récupère 2 mL car la phase aqueuse récupérée contient un peu d'alcool et d'acide carboxylique.

Verser le mélange dans une ampoule à décanter et laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée. Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et y ajouter 20 mL d'une solution saturée de NaHCO_3 . Agiter et séparer les deux phases à l'aide de l'ampoule à décanter. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, filtrer par gravité et évaporer le cyclohexane sous pression réduite dans un ballon taré. Peser le brut de réaction et calculer le rendement.

- La réaction de neutralisation de l'acide restant dans la phase organique génère un dégagement de CO_2 . On effectue donc cette opération dans un erlenmeyer et non dans une ampoule à décanter.

- Attention à ne pas trop évaporer l'ester lors de cette opération.

RÉSULTATS

Une expérience a conduit à l'obtention de 9,68 g (74 mmol) d'éthanoate d'isoamyle ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$; $M = 130,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rdt = 74 %).

MONTAGE

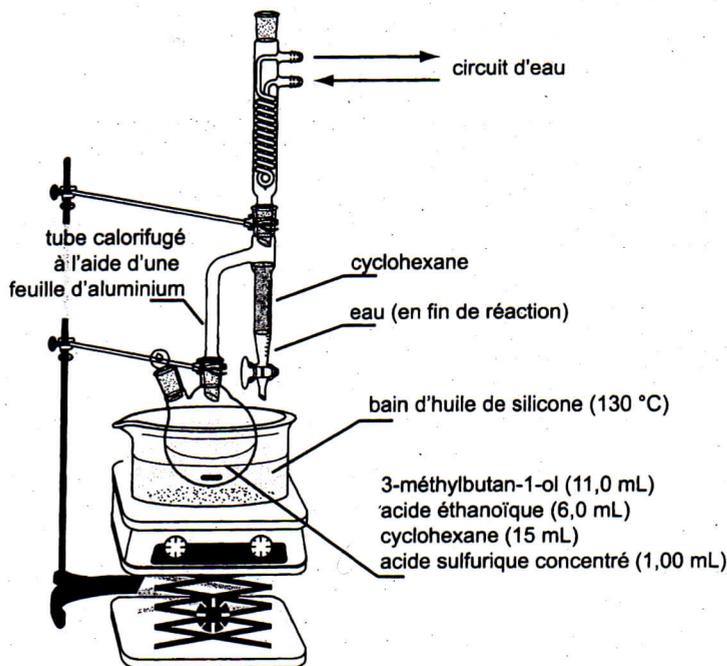


Figure 5.3 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle en utilisant un appareil de Dean-Stark.

CARACTÉRISATION DU PRODUIT

Spectroscopie IR (Figure 5.4) : le produit ne présente aucune absorption au-dessus de $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ (zone correspondant aux vibrations des liaisons O-H), mais un pic à $1\,745 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'une liaison C=O d'une fonction ester.

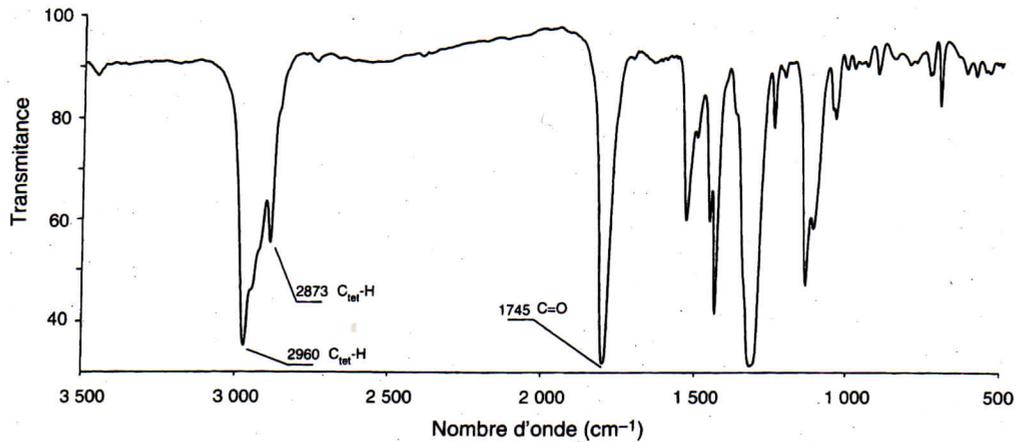


Figure 5.4 Spectre d'absorption IR de l'éthanoate d'isoamyle.

COMMENTAIRES

Ce mode opératoire peut être adapté à de nombreux acides et alcools¹.

On doit distinguer l'avancement de la réaction et son rendement. L'avancement est de 100 % (ce qui signifie que l'équilibre a été totalement déplacé), car le volume d'eau dans le Dean Stark n'évolue plus et il n'y a plus de trace d'alcool visible en spectroscopie IR. Le rendement est de 74 % : il correspond à ce que l'on obtient effectivement en fin de réaction et prend en compte non seulement l'avancement de la réaction, mais aussi les pertes lors des extractions, lavages et évaporation.

L'hétéroazéotrope cyclohexane/eau bout à 69,8 °C avec une composition de 8,5 % d'eau. Pour l'expérience d'estérification ci-dessus, ces valeurs doivent être utilisées avec prudence car il ne s'agit pas d'un mélange binaire puisque l'acide, l'alcool et l'ester sont également présents. L'observation de l'eau effectivement extraite montre cependant que l'azéotrope intervient. Lors du chauffage, le 3-méthylbutan-1-ol et l'acide éthanoïque font également partie de la phase vapeur et ne sont pas séparés, car il n'y a pas de colonne à distiller. Toutefois, comme ils sont solubles dans le cyclohexane, ils retournent dans le ballon.

1. Ne pas prendre un ester trop volatil comme le méthanoate de méthyle par exemple.