

Mise au point d'un protocole expérimental : Synthèse de l'acétate de pentyle

Ce TP se place à la suite des deux précédents TP intitulés «Synthèse de l'acide benzoïque par hydrolyse du benzonitrile» et «Synthèse du benzoate d'éthyle par estérification de l'acide benzoïque».

Il s'agit là aussi d'une estérification dont le déplacement d'équilibre n'est pas provoqué par un excès de réactif, mais par extraction de l'eau formée pendant la réaction par un appareil de Dean-Stark.

| | |
|--|----|
| Les considérations théoriques..... | 2 |
| La réaction | 2 |
| Les réactifs..... | 2 |
| 1. Acide acétique | 2 |
| 2. Pentan-1-ol (alcool amylique) | 3 |
| 3. Un acide, mais lequel ? | 3 |
| 4. Les produits de réaction..... | 4 |
| Mise en place du protocole | 4 |
| 1. Une nouvelle stratégie de déplacement d'équilibre | 5 |
| 2. Extraits du Handbook of organic solvent properties..... | 6 |
| 3. Que peut-on tirer de l'étude de ces données? | 12 |
| Le déroulement de la synthèse..... | 13 |
| 1. Les quantités mises en jeu | 13 |
| 2. Le suivi de réaction..... | 14 |
| 3. Lavages / Extractions..... | 15 |
| 4. Purification par distillation | 15 |
| 5. Vérification de pureté | 16 |
| Bilan..... | 16 |

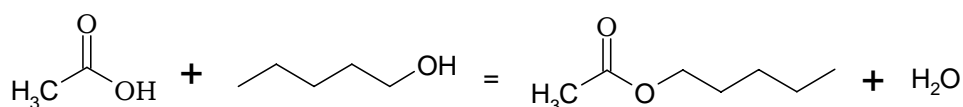
Les considérations théoriques

La réaction

La réaction d'estérification ayant été revue plusieurs fois lors du cursus scolaire des étudiants, ainsi que lors du précédent TP, l'aspect théorique de la réaction ne pose aucun problème :



Il paraît évident aux étudiants d'utiliser comme co-réactif le pentanol - ou alcool amylique - ($C_5H_{11}OH$) : celui-ci réagira avec l'acide acétique pour former l'ester désiré ainsi que de l'eau. On peut alors écrire comme équation de réaction :



Avant de se lancer dans la conception du mode opératoire, les étudiants savent qu'il faut commencer par de la recherche bibliographique. Dans un premier temps, la consultation du *Merck Index* fournit un grand nombre de renseignements.

Les réactifs

1. Acide acétique

47. Acetic Acid Glacial. Aci-Jel. $C_2H_4O_2$; mol wt 60.05. C 40.00%, H 6.71%, O 53.29%. CH_3COOH . Obtained in the destructive distillation of wood; from acetylene and water, via acetaldehyde by oxidation with air. Manuf processes: Bhattacharyya, Sourirajan, *J. Appl. Chem. (London)* **6**, 442 (1956); *idem, ibid.* **9**, 126 (1959); Elce *et al.*, U.S. pat. **2,800,504** (1957 to Distillers Co.); Wirth, U.S. pat. **2,818,428** (1957 to British Petroleum); McKusick and Hoover, U.S. pats. **2,940,913** and **2,940,914** (both 1960 to Du Pont); Faith, Keyes & Clark's *Industrial Chemicals*, F. A. Lowenheim, M. K. Moran, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 4th ed., 1975) pp 8-15. Toxicity data: H. F. Smyth *et al.*, *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* **4**, 119 (1951). Review: F. S. Wagner in Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* vol. **1** (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1978) pp 124-147.

Liquid; pungent odor. *Produces burns of the skin!* $d^{16.67}$ (liq) 1.053; $d^{16.60}$ (solid) 1.266; d_{25}^{25} 1.049. bp 118°. mp 16.7°. n_D^{20} 1.3718. Flash pt, closed cup: 103°F (39°C). *Caution: Flammable!* Contracts slightly on freezing. It is an excellent solvent for many organic compounds; also dissolves phosphorus, sulfur and halogen acids. Miscible with water, alcohol, glycerol, ether, carbon tetrachloride. Practically insol in carbon disulfide. Weakly ionized in aq solns: pKa 4.74. pH of aq solns 1.0M = 2.4; 0.1M = 2.9; 0.01M = 3.4. LD₅₀ in rats (g/kg): 3.53 orally (Smyth).

Incompat. Carbonates, hydroxides, many oxides, and phosphates, etc.

Caution: Ingestion may cause severe corrosion of mouth and G.I. tract, with vomiting, hematemesis, diarrhea, circulatory collapse, uremia, death. Chronic exposure may cause erosion of dental enamel, bronchitis, eye irritation, *cf.* Patty's *Industrial Hygiene and Toxicology* vol. **2C**, G. D. Clayton, F. E. Clayton, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1982) p 4909-4911.

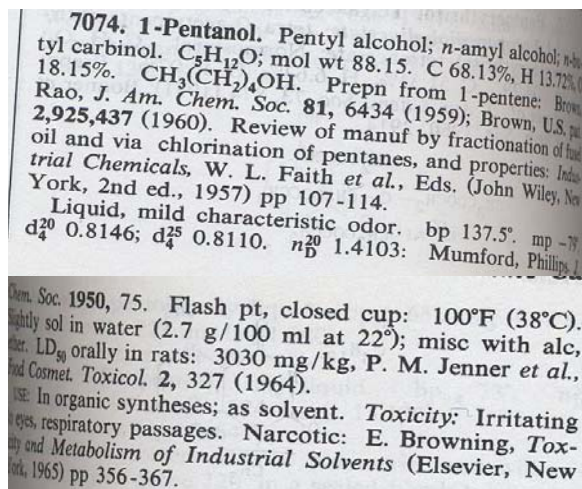
USE: Manuf various acetates, acetyl compounds, cellulose acetate, acetate rayon, plastics and rubber in tanning; as laundry sour; printing calico and dyeing silk; as acidulant and preservative in foods; solvent for gums, resins, volatile oils and many other substances. Widely used in commercial organic syntheses. Pharmaceutical aid (acidifier).

THERAP CAT (VET): Vesicant, caustic, destruction of warts.

L'acide acétique glacial est un liquide de densité 1,053, de température d'ébullition 118 °C, soluble dans l'eau, les alcools, l'éther... Notons que le terme *glacial*

ne signifie pas que l'acide acétique doit être très froid (!), mais simplement qu'il ne contient pas de molécules d'eau¹ (erreur bien trop souvent vue...).

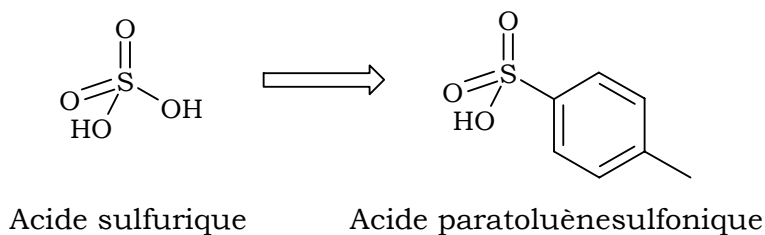
2. Pentan-1-ol (alcool amylique)



Le pentan-1-ol est aussi un liquide, de température d'ébullition 137,5 °C, de densité environ égale à 0,81 autour de 20/25 °C. Il est soluble partiellement dans l'eau (à raison de 27 g.L⁻¹), soluble dans les alcools et l'éther.

3. Un acide, mais lequel ?

Enfin, les étudiants, ayant l'habitude de ce genre de réaction, savent qu'un acide doit être ajouté au milieu afin de catalyser la réaction. Le choix pourrait s'orienter vers un acide en solution aqueuse comme l'acide sulfurique, mais cela apporterait au milieu une certaine quantité d'eau : or on voit dans l'équation de réaction que l'eau est un produit de la réaction, donc en ajouter déplacerait l'équilibre dans le mauvais sens ! Il faut donc trouver un acide qui puisse se dissoudre dans le milieu, si possible se manipuler facilement et qui ne doit pas apporter d'eau. Il suffit de trouver une molécule acide présentant une partie organique : un groupement aromatique convient tout à fait :



Il s'agit de l'acide paratoluènesulfonique (APTS). C'est un solide blanc de température de fusion comprise entre 102 et 105 °C, soluble dans l'eau et les alcools. Ce solide est généralement vendu sous sa forme monohydratée : dans ce cas, sa masse molaire est de 190,22 g.mol⁻¹. Voici quelques données consultables à l'adresse <http://www.sordalab.com/documents/fds/fds/X15A671.htm> (consulté le 30/01/2008) :

¹ L'adjectif « *glacial* » vient de l'aspect des cristaux qui se forment dans l'acide acétique pur lorsque celui-ci est refroidi (T < 16,7°C).

| |
|---|
| <p>Propriétés physiques et chimiques</p> <p>Aspect: Solide blanc.</p> <p>Odeur: Inodore.</p> <p>~0,2(200g/l) Point de fusion: 105°C Point d'inflammation: 180°C Solubilité: Soluble dans l'eau, l'éthanol et le chloroforme.</p> |
| <p>Stabilité et réactivité</p> <p>10.1 Conditions devant être évitées: Températures élevées.</p> <p>10.2 Matières devant être évitées: Solutions alcalines.</p> <p>10.3 Produits de décomposition dangereux: Dioxyde de soufre.</p> <p>10.4 Information complémentaire: Hygroscopique.</p> |

4. Les produits de réaction

Les produits de la réaction sont l'eau et l'acétate d'amyle. *A priori*, les données relatives à l'eau et utiles de premier abord sont connues de tous : l'eau est liquide, de densité égale à 1⁽²⁾ et de température d'ébullition 100°C (sous 1 bar).

En ce qui concerne l'ester synthétisé, on trouve que c'est un liquide de température d'ébullition comprise entre 142 et 149 °C, de densité $d = 0,876$.

Mise en place du protocole

Comment va se dérouler la réaction ? Quel matériel utiliser ? Quelles quantités de produits, de catalyseur, de solvant éventuel ?

Les étudiants se lancent assez rapidement : ils proposent un montage à reflux afin d'accélérer la réaction par activation thermique et proposent aussi de déplacer l'équilibre pour augmenter le rendement. Comment faire ? Dans le TP précédent, l'alcool a été mis en en fort excès : pour cela, il était utilisé en tant que réactif et en tant que solvant de la réaction. Il « suffit » alors de faire pareil.

Question : pourquoi avoir choisi l'alcool comme réactif en excès? La réponse n'est pas immédiate, il faut les aiguiller un peu : avantage de l'alcool sur l'acide benzoïque sur le plan pratique? Sur le plan économique?

² Rappelons que la masse volumique de l'eau est de 1,000 kg.L⁻¹ à la température de 4 °C, température à laquelle la masse volumique passe par un maximum. C'est pourquoi on mesure la densité des liquides à une température T par rapport à l'eau à 4 °C, comme le d_4^{20} de la littérature.

On peut avancer deux raisons à cela : l'éthanol était liquide, il permettait de dissoudre l'acide benzoïque (alors qu'un excès de solide rendrait la manipulation moins pratique et diminuerait la surface de contact entre les réactifs). De plus, l'acide benzoïque coûte 22€/kg alors que l'éthanol ne coûte que 10€/L environ! L'éthanol est beaucoup moins cher !

Qu'en est-il dans la réaction que l'on souhaite faire ? Les deux réactifs de départ sont liquides, ce n'est donc pas cela qui peut nous faire choisir facilement l'un des deux. En revanche, si on regarde les coûts, on trouve : 28€/L pour l'acide acétique glacial et environ 30€/L pour le pentanol. Les prix sont du même ordre de grandeur : comment orienter notre choix ? Eventuellement, on pourrait choisir le moins toxique, le plus simple à manipuler... ou alors, essayer de changer de stratégie.

1. Une nouvelle stratégie de déplacement d'équilibre

Pour déplacer l'équilibre de la réaction et ainsi augmenter le rendement, on sait que l'ajout d'un réactif en excès est une des solutions. Quelle est l'autre possibilité ? La réponse ne se fait pas attendre : il faut enlever un des produits formé !

Bien sûr ! Mais comment faire, et lequel enlever ?

L'idée qui vient assez rapidement est de faire une distillation pour enlever soit l'eau, soit l'ester. *A priori*, la température de l'eau étant plus faible, c'est ce produit que nous choisirons d'enlever. Le problème paraît alors réglé... mais il n'en est rien !

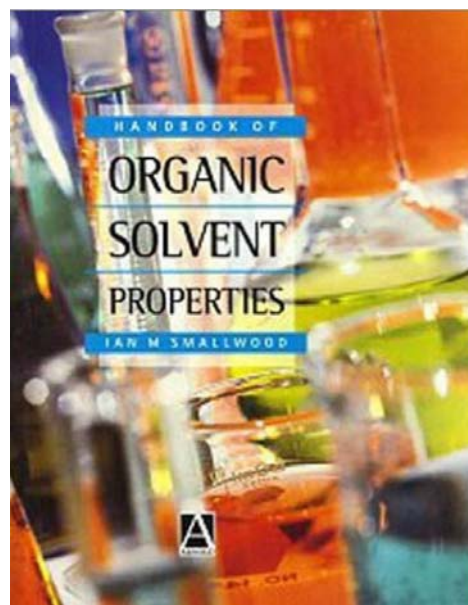
En effet, il est temps d'attirer l'attention sur la possibilité de former des composés azéotropes, ces mélanges de plusieurs composés qui ont une température d'ébullition bien définie, inférieure à la température d'ébullition des corps purs qui les composent !

Où peut-on chercher ce genre d'information, que l'on n'a trouvé ni dans le Merck Index, ni dans le handbook « classique »³ ? Ces informations sur les solvants se trouvent dans le *Handbook of organic solvent properties*, de Ian Smallwood :

Voici les informations que l'on peut y trouver a propos de l'acide acétique, du pentanol, du cyclohexane (nous verrons pourquoi juste après), ainsi que pour l'acétate de **butyle**.

L'ester formé est l'acétate de **pentyle**, mais cet ouvrage ne comporte pas d'informations sur ce produit. Il est toutefois intéressant de montrer que lorsque toutes les informations ne sont pas disponibles, il est possible d'en avoir une idée grâce à des produits similaires (prudence, dans ce cas, toute information doit être maniée avec précaution...notons par exemple les grandes différences entre le méthanol et l'éthanol !).

Nous nous baserons néanmoins sur ces informations pour construire le protocole.



Handbook of organic solvent properties

Ian M. Smallwood
Consultant



A member of the Hodder Headline Group
LONDON • SYDNEY • AUCKLAND
Copublished in the Americas by Hoboken Press
an imprint of John Wiley & Sons Inc.
NEW YORK • TORONTO

³ CRC Handbook of Chemistry and Physics 2007-2008, D.R. Lide (ss la dir.), 88^{ème} éd., 2640 p.

2. Extraits du Handbook of organic solvent properties

Cyclohexane

Alternative names

Hexamethylene, benzene hydride

Reference codes

CAS number 110 82 7 Hazchem code 3YE
UN number 1145 EPA code

Physical properties

Molecular weight 84 Cubic expansion coeff (per °C × 10³) 1.2
Empirical formula C₆H₁₂ Surface tension (@20°C dyn/cm) 24.98
Boiling point (°C) 81 Absolute viscosity (@25°C cP) 0.980
Freezing point (°C) +6.5 Refractive index (25°C) 1.424
Specific gravity (20/4) 0.778

Fire hazards

Flash point (closed cup °C) -17 Lower explosive limit (ppm) 13000
Autoignition temperature (°C) 260 Upper explosive limit (ppm) 84000
Electrical conductivity 7.0E-18

Health hazards

IDLH (ppm) 10000 Vapour concentration @21°C ppm 155700
OES-TWA 100 Vapour density (relative to air) 2.9
OES-STEL 300 Vapour pressure @21°C mmHg 78.8
Odour threshold (ppm) 400 POCP 25

Aqueous effluent

Solubility in water (25°C %w/w) 0.0055
Solubility of water in (25°C %w/w) 0.01
Log₁₀ activated carbon partition
Log₁₀ partition in octanol/water (w/w) +4.15
Biological oxygen demand w/w (days) 0.6 (5)
Theoretical oxygen demand w/w 3.43

Vapour pressure equation constants (Log₁₀, mmHg)

Antoine equation A 6.85146
B 1206.470
C 223.136
Cox chart A 7.04736
B 1295.8

Solvent properties

Solubility parameter 8.2 Kauri butanol value 50
Dipole (D) 0.3 Evaporation time (ether = 1) 3.4
Dielectric Constant (20°C) 2.01 Evaporation time (BuAc = 1) 5.6
Polarity (water 100) 0.6

Thermal information

Latent heat (cal/mol) 7140
Nett heat of combustion (kcal/gmol) 874
Specific heat (cal/mol/°C) 36.4
Critical pressure (MN/m²) 4.07
Critical temperature (K) 553
Latent heat of fusion (cal/mol) 627
Van der Waals' volume 4.05
Van der Waals' surface area 3.24
Molar volume 108.57

Hydrocarbons

32 Cyclohexane

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^r | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------|-----------|----|-------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| <i>Hydrocarbons</i> | | | | | | |
| <i>n</i> -Pentane | | | 1.2 | 6a/119 | | |
| <i>n</i> -Hexane | None | | 4.0 | 6a/273 | | |
| <i>n</i> -Heptane | None | | 0.9 | 6a/304 | | |
| <i>n</i> -Octane | | | 1.7 | 6a/323 | | |
| <i>n</i> -Nonane | | | | | | |
| <i>n</i> -Decane | | | | | | |
| 2,2,4-TMP | None | | 1.0 | 6a/328 | | |
| Cyclohexane | - | - | - | - | - | - |
| Benzene | 50 | 77 | 1.4 | 6a/205 | <0.01 | V3/278 |
| Toluene | None | | 1.5 | 6a/283 | <0.01 | V3/340 |
| Ethylbenzene | | | 1.7 | 6a/310 | | |
| Xylenes | | | 2.0 | 6a/311 | | |
| C ₉ Aromatics | | | | | | |
| Tetraiin | | | | | | |
| <i>Alcohols</i> | | | | | | |
| Methanol | 62 | 54 | 20.9 | 2a/239 | 14.8 | P159 |
| Ethanol | 70 | 65 | 13.0 | 2a/430 | 23.0 | V2/350 |
| <i>n</i> -Propanol | 80 | 74 | 6495 | 2a/579 | 6.6 | P639 |
| <i>i</i> -Propanol | 68 | 69 | 6384 | 2f/69 | 8.0 | V2/613 |
| <i>n</i> -Butanol | 96 | 80 | 8146 | 2f/179 | 1.8 | P950 |
| <i>i</i> -Butanol | 86 | 78 | 8338 | 2f/317 | | |
| <i>s</i> -Butanol | 82 | 76 | 8234 | 2f/234 | | |
| <i>n</i> -Amyl alc. | None | | 16.7 | 1x/3/1227 | | |
| <i>i</i> -Amyl alc. | None | | | | | |
| Cyclohexanol | None | | | | | |
| 1-Octanol | | | | | | |
| Ethanediol | None | | 4255 | | | |
| DEG | | | | | | |
| 1,2-Propanediol | | | | | | |
| <i>Glycol ethers</i> | | | | | | |
| PGME | | | | | | |
| EGME | 85 | 77 | 6572 | 2b/128 | | |
| EEE | None | | 8430 | | | |
| EGBE | | | | | 1.4 | P3977 |
| <i>Chlorinated</i> | | | | | | |
| MDC | | | | | | |
| Chloroform | None | | 1490 | | | |
| Carbon tet. | None | | 1159 | | | |
| 1,2-EDC | 50 | 74 | 3001 | 6a/142 | | |
| 1,1,1-TCA | | | | 6a/159 | | |
| TCE | None | | 2328 | 6a/155 | | |
| Perk. | | | | | | |
| MCB | None | | 10515 | 6a/202 | | |

Hydrocarbons

| Solute | Azeotrope | | Reference | Solute γ^r | Reference | Partition coefficient | Reference |
|----------------------|-----------|----|-----------|-------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | | |
| <i>Ketones</i> | | | | | | | |
| Acetone | 33 | 53 | 5378 | 4.7 | 3+4/213 | 1.95 | P492 |
| MEK | 60 | 72 | 7374 | 2.8 | 3+4/297 | 0.13 | V3/25 |
| MIBK | None | | 11685 | 2.7 | 3+4/354 | | |
| Cyclohexanone | | | | 2.7 | 3+4/337 | | |
| NMP | | | | 9.4 | 3b/447 | | |
| Acetophenone | | | | | | | |
| <i>Ethers</i> | | | | | | | |
| Diethyl ether | | | | | | | |
| DIPE | | | | 1.0 | 3+4/555 | | |
| Dibutyl ether | | | | | | | |
| MTBE | | | | 1.3 | 1x/3/1227 | | |
| 1,4-Dioxane | 75 | 80 | 7540 | 3.0 | 3+4/468 | | |
| THF | | | | 1.6 | 1x/3/1227 | | |
| <i>Esters</i> | | | | | | | |
| Me acetate | 17 | 55 | 5341 | 3.4 | 5/393 | | |
| Et acetate | 46 | 73 | 7583 | 2.7 | 5/506 | | |
| i-Propyl acetate | 75 | 79 | 9296 | | | | |
| n-Butyl acetate | | | | 2.1 | 5/585 | | |
| Cellulosolve acetate | | | | | | | |
| <i>Miscellaneous</i> | | | | | | | |
| DMF | | | | 19.2 | 1x/3/1226 | | |
| DMAc | | | | 11.2 | 1x/1/271 | | |
| DMSO | | | | | | | |
| Sulfolane | | | | 90.0 | 1x/3/1227 | | |
| CS ₂ | None | | 1269 | 1.1 | 6a/154 | | |
| Acetic acid | 9 | 79 | 3173 | 15.6 | 5/146 | 12.8 | V2/259 |
| Aniline | None | | 11148 | 4.7 | 6a/255 | 0.2 | P1713 |
| Nitrobenzene | | | | 9.9 | 6a/203 | | |
| Morpholine | | | | | | | |
| Pyridine | None | | 8846 | 2.8 | 6a/177 | | |
| 2-Nitropropane | 90 | 81 | 6283 | 6.9 | 1x/1/270 | | |
| Acetonitrile | 40 | 62 | 2797 | | | | |
| Furfuraldehyde | None | | 8763 | 16.7 | 3+4/45 | | |
| Phenol | | | | | | 1.59 | P1622 |
| Water | 91 | 70 | 522 | | | | |

Hydrocarbons

Alternative names

1-Pentanol, pentyl alcohol, butyl carbinol

*Reference codes*CAS number 71 41 0
UN number 1105Hazchem code
EPA code*Physical properties*Molecular weight 88
Empirical formula C₅H₁₂O₁
Boiling point (°C) 138
Freezing point (°C) -78
Specific gravity (20/4) 0.815
Cubic expansion coeff (per °C × 10³) 0.92
Surface tension (@20°C dyn/cm) 25.6
Absolute viscosity (@25°C cP) 4.0
Refractive index (25°C) 1.408*Fire hazards*Flash point (closed cup °C) 48
Autoignition temperature (°C) 360
Electrical conductivity
Lower explosive limit (ppm) 11000
Upper explosive limit (ppm) 100000*Health hazards*IDLH (ppm)
OES-TWA
OES-STEL
Odour threshold (ppm)
Vapour concentration @21°C ppm 4030
Vapour density (relative to air) 3.1
Vapour pressure @21°C mmHg 3.0
POCP*Aqueous effluent*Solubility in water (25°C %w/w) 1.7
Solubility of water in (25°C %w/w) 9.2
Log₁₀ activated carbon partition 2.74
Log₁₀ partition in octanol/water (w/w) +1.40
Biological oxygen demand w/w (days)
Theoretical oxygen demand w/w 2.73*Vapour pressure equation constants (Log₁₀ mmHg)*Antoine equation
A 7.3982
B 1435.57
C 179.8

Cox chart

A
B*Solvent properties*Solubility parameter
Dipole (D) 1.7
Dielectric constant (20°C) 13.9
Polarity (water 100) 56.8
Kauri butanol value
Evaporation time (ether = 1)
Evaporation time (BuAc = 1) 0.3*Thermal information*Latent heat (cal/mol) 10613
Nett heat of combustion (kcal/gmol) 733
Specific heat (cal/mol°C) 37
Critical pressure (MN/m²) 3.84
Critical temperature (K) 586
Latent heat of fusion (cal/mol) 2345
Van der Waals' volume 4.13
Van der Waals' surface area 3.59
Molar volume 108.6

Alcohols

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^m | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------|-----------|-----|-------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| Hydrocarbons | | | | | | |
| <i>n</i> -Pentane | None | | 3.8 | 1x/3/1154 | | |
| <i>n</i> -Hexane | None | | 3.7 | 1x/3/1155 | | |
| <i>n</i> -Heptane | Azeo | | 4.8 | 2f/382 | | |
| <i>n</i> -Octane | | 122 | 3.7 | 2f/383 | | |
| <i>n</i> -Nonane | | | 4.5 | 1x/3/1156 | | |
| <i>n</i> -Decane | | | | | | |
| 2,2,4-TMP | | | | | | |
| Cyclohexane | None | | 3.3 | 1x/3/1155 | | |
| Benzene | None | | 2.6 | 1x/3/1155 | | |
| Toluene | None | | 3.1 | 1x/3/1156 | | |
| Ethylbenzene | 40 | 130 | | | | |
| Xylenes | 42 | 131 | | | | |
| C ₉ Aromatics | | | | | | |
| Tetraoln | | | | | | |
| Alcohols | | | | | | |
| Methanol | None | | 1.3 | 2a/202 | 0.14 | V2/117 |
| Ethanol | None | | 1.5 | 2a/396 | 0.50 | V2/348 |
| <i>n</i> -Propanol | None | | 1.0 | 2c/471 | | |
| <i>i</i> -Propanol | None | | 0.9 | 2f/63 | | |
| <i>n</i> -Butanol | None | | 0.8 | 2b/173 | | |
| <i>i</i> -Butanol | None | | 1.0 | 2f/311 | | |
| <i>s</i> -Butanol | | | | | | |
| <i>n</i> -Amyl alc. | - | | - | - | - | - |
| <i>i</i> -Amyl alc. | None | | | | | 9746a |
| Cyclohexanol | | | | | | |
| 1-Octanol | | | | | | |
| Ethanediol | None | | 4.4 | 2d/8 | 2.7 | V2/423 |
| DEG | | | | | | |
| 1,2-Propanediol | | | 1.7 | 2d/139 | | |
| Glycol ethers | | | | | | |
| PGME | | | | | | |
| EGME | None | | | | | 6560 |
| EEE | None | | | | | 8419 |
| EGBE | | | | | | |
| Chlorinated | | | | | | |
| MDC | | | 1.8 | 1x/3/1153 | | |
| Chloroform | | | 1.3 | 1x/3/1153 | | |
| Carbon tet. | None | | 1.7 | 2f/375 | | |
| 1,2-EDC | | | 1.2 | 2f/373 | | |
| 1,1,1-TCA | | | | | | |
| TCE | | | | | | |
| Perk. | 15 | 117 | | | | 2201 |
| MCB | 25 | 126 | | | | 9747 |

Alcohols

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^m | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------|-----------|-----|-------------------|-----------|-----------------------|-------------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| Ketones | | | | | | |
| Acetone | | | 2.1 | 1x/3/1154 | | |
| MEK | | | 1.8 | 1x/3/1154 | | |
| MIBK | Azeo | | 1.7 | 2f/380 | | |
| Cyclohexanone | | | | | | |
| NMP | | | | | | |
| Acetophenone | | | | | | |
| Ethers | | | | | | |
| Diethyl ether | | | 1.7 | 1x/3/1154 | | |
| DIPE | | | | | | |
| Dibutyl ether | 50 | 135 | | 9770 | | |
| MTBE | | | | | | |
| 1,4-Dioxane | | | | | | |
| THF | | | | | | |
| Esters | | | | | | |
| Me acetate | | | | | | |
| Et acetate | | | 2.1 | 1x/3/1154 | | |
| <i>i</i> -Propyl acetate | | | | | | |
| <i>n</i> -Butyl acetate | None | | | 9754 | | |
| Collosolve acetate | | | | | | |
| Miscellaneous | | | | | | |
| DMF | | | | | | |
| DMAc | | | | | | |
| DMSO | | | | | | |
| Sulfolane | | | | | | |
| CS ₂ | None | | 2.0 | 1257 | 0.22 | 2f/371 P313 |
| Acetic acid | | | | | | |
| Aniline | | | | | | |
| Nitrobenzene | | | | | | |
| Morpholine | | | | | | |
| Pyridine | None | | | 8836 | | |
| 2-Nitropropane | 15 | 120 | | 6280 | | |
| Acetonitrile | | | | | | |
| Furfuraldehyde | | | | | 0.05 | V3/186 |
| Phenol | None | | | 9749 | <0.01 | P1649 |
| Water | 46 | 96 | 3.4 | 964 | | 1a/383 |

Alcohols

n-Butyl acetate

236 n-Butyl acetate (X)

Alternative names

BuAc, n-butyl ethanoate, BuOAc, acetic acid, butyl ester

Reference codes

CAS number 123 86 4 Hazchem code 3YE
UN number 1123 EPA code

Physical properties

Molecular weight 116 Cubic expansion coeff (per °C × 10³) 1.16
Empirical formula C₈H₁₂O₂ Surface tension (@20°C dyn/cm) 25.1
Boiling point (°C) 126 Absolute viscosity (@25°C cP) 0.73
Freezing point (°C) -73 Refractive index (25°C) 1.392
Specific gravity (20/4) 0.876

Fire hazards

Flash point (closed cup °C) 22 Lower explosive limit (ppm) 17000
Autoignition temperature (°C) 407 Upper explosive limit (ppm) 150000
Electrical conductivity 1.6E-8

Health hazards

IDLH (ppm) 10000 Vapour concentration @21°C ppm 14200
OES-TWA 150 Vapour density (relative to air) 4.03
OES-STEL 200 Vapour pressure @21°C mmHg 10.6
Odour threshold (ppm) 15 POCP 32.3

Aqueous effluent

Solubility in water (25°C %w/w) 0.7
Solubility of water in (25°C %w/w) 1.3
Log₁₀ activated carbon partition 3.04
Log₁₀ partition in octanol/water (w/w) +1.7
Biological oxygen demand w/w (days) 1.15
Theoretical oxygen demand w/w 2.21

Vapour pressure equation constants (Log₁₀ mmHg)

Antoine equation A 7.02845
B 1368.50
C 204.00
Cox chart A 7.44951
B 1626.5

Solvent properties

Solubility parameter 8.6 Kauri butanol value
Dipole (D) 1.8 Evaporation time (ether = 1) 11.8
Dielectric constant (20°C) Evaporation time (BuAc = 1) 1.0
Polarity (water 100) 24.1

Thermal information

Latent heat (cal/mol) 8584
Nett heat of combustion (kcal/gmol) 784
Specific heat (cal/mol/°C) 58
Critical pressure (MN/m²) 3.05
Critical temperature (K) 579
Latent heat of fusion (cal/mol)
Van der Waals' volume 4.83
Van der Waals' surface area 4.20
Molar volume 132.5

Esters

| Solute | Azeotrope | | Solute γ* | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------------|-----------|-----|-----------|-----------|-----------------------|-------------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| Hydrocarbons | | | | | | |
| n-Pentane | | | | | | |
| n-Hexane | | | | | | |
| n-Heptane | None | | 11826a | 1.8 | 5/591 | |
| n-Octane | 52 | 119 | 11832 | | | |
| n-Nonane | | | | | | |
| n-Decane | | | | | | |
| 2,2,4-TMP | | | | | | |
| Cyclohexane | None | | 11687 | 1.5 | 5/585 | |
| Benzene | None | | 10859 | 0.9 | 5/583 | |
| Toluene | | | | 1.0 | 5/586 | |
| Ethylbenzene | None | | 11828 | | | |
| Xylenes | None | | 11830 | | | |
| C₃ Aromatics | | | | | | |
| Tetralin | | | | | | |
| Alcohols | | | | | | |
| Methanol | None | | | 5.8 | 2c/213 | 1.12 V2/131 |
| Ethanol | None | | | 2.1 | 2c/426 | 0.61 V2/363 |
| n-Propanol | 60 | 94 | | 1.2 | 2e/484 | 0.11 V2/574 |
| i-Propanol | None | | | 1.8 | 2d/75 | |
| n-Butanol | 37 | 116 | 8153 | 1.4 | 2b/197 | 0.03 V4/253 |
| i-Butanol | None | | 8345 | | | |
| s-Butanol | None | | 8237 | | | |
| n-Amyl alc. | None | | 8754 | | | |
| i-Amyl alc. | 82 | 126 | 9837 | | | |
| Cyclohexanol | None | | | 1.5 | 2f/417 | |
| 1-Octanol | | | | | | |
| Ethandiol | None | | 4258 | 6.9 | 2d/15 | |
| DEG | | | | | | |
| 1,2-Propanediol | None | | 6655a | | | |
| Glycol ethers | | | | | | |
| PGME | None | | 9968 | | | |
| EGME | 52 | 119 | 6576 | 2.3 | 2d/122 | |
| EEE | 87 | 126 | 8434 | 1.8 | 2b/294 | |
| EGBE | None | | 11823 | | | |
| Chlorinated | | | | | | |
| MDC | | | | | | |
| Chloroform | None | | 1493 | 0.7 | 5/574 | |
| Carbon tet. | None | | 1161 | 1.2 | 5/573 | |
| 1,2-EDC | | | | | | |
| 1,1,1-TCA | | | | | | |
| TCE | | | | 0.7 | 5/575 | |
| Perk. | 21 | 120 | 2210 | | | |
| MCB | None | | 10516 | | | |

Esters

Acetic Acid

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^r | Reference | Part coefficient | Reference |
|----------------------|-----------|-----|-------------------|-----------|------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| Ketones | | | | | | |
| Acetone | None | | 1.4 | 3b/197 | 0.14 | CEH |
| MEK | | | | | | |
| MIBK | | | | | | |
| Cyclohexanone | | | | | | |
| NMP | | | | | | |
| Acetophenone | | | | | | |
| Ethers | | | | | | |
| Diethyl ether | | | | | | |
| DIPE | | | | | | |
| Dibutyl ether | 95 | 126 | | 11833 | | |
| MTBE | | | | | | |
| 1,4-Dioxane | | | | | | |
| THF | | | | | | |
| Esters | | | | | | |
| Me acetate | None | | 1.2 | 5/397 | | |
| Et acetate | None | | | 7585 | | |
| i-Propyl acetate | | | | | | |
| n-Butyl acetate | | | | | | |
| Cellosolve acetate | None | | | 11821 | | |
| Miscellaneous | | | | | | |
| DMF | | | | | | |
| DMAc | | | | | | |
| DMSO | | | | | | |
| Sulfolane | | | | | | |
| CS ₂ | | | | | | |
| Acetic acid | None | | 2.1 | 5/147 | 0.23 | V4/185 |
| Aniline | | | | | | |
| Nitrobenzene | | | | | | |
| Morpholine | | | | | | |
| Pyridine | None | | | 8850 | | |
| 2-Nitropropane | | | | | | |
| Acetonitrile | | | 2.3 | 5/577 | 0.07 | V2/184 |
| Furfuraldehyde | | | 1.8 | 3+4/46 | 0.02 | V3/194 |
| Phenol | Azeo | | 0.5 | 2b/373 | <0.01 | V3/297 |
| Water | 71 | 90 | 6.7 | 1/516 | | |

Esters

Alternative names
Ethanoic acid, glacial acetic acid

Reference codes

CAS number 64 19 7
UN number 1842

Hazchem code
EPA code

Physical properties

Molecular weight 60
Empirical formula C₂H₄O₂
Boiling point (°C) 118
Freezing point (°C) +17
Specific gravity (20/4) 1.051

Cubic expansion coeff (per °C × 10³) 1.14
Surface tension (@20°C dyn/cm) 27.4
Absolute viscosity (@25°C cP) 1.13
Refractive index (25°C) 1.370

Fire hazards

Flash point (closed cup °C) 40
Autoignition temperature (°C) 427
Electrical conductivity 6E-9

Lower explosive limit (ppm) 54000
Upper explosive limit (ppm) 160000

Health hazards

IDLH (ppm) 1000
OES-TWA 10
OES-STEL 15
Odour threshold (ppm) 2

Vapour concentration @21°C ppm 17400
Vapour density (relative to air) 2.08
Vapour pressure @21°C mmHg 13
POCP

Aqueous effluent

Solubility in water (25°C %w/w) Total
Solubility of water in (25°C %w/w) Total
Log₁₀ activated carbon partition 1.80
Log₁₀ partition in octanol/water (w/w) -0.24
Biological oxygen demand w/w (days)
Theoretical oxygen demand w/w 1.07

Vapour pressure equation constants (Log₁₀ mmHg)

Antoine equation
A 7.5596
B 1644.05
C 233.5

Cox chart
A 7.4565
B 1592.4

Solvent properties

Solubility parameter 10.1
Dipole (D) 1.7
Dielectric constant (20°C) 6.2
Polarity (water 100) 64.8

Kauri butanol value
Evaporation time (ether = 1)
Evaporation time (BuAc = 1)

Thermal information

Latent heat (cal/mol) 5800
Nett heat of combustion (kcal/gmol) 188
Specific heat (cal/mol°C) 29.4
Critical pressure (MN/m²) 5.8
Critical temperature (K) 595
Latent heat of fusion (cal/mol) 2800
Van der Waals' volume 2.20
Van der Waals' surface area 2.07
Molar volume 57.5

Miscellaneous solvents

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^* | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------|-----------|-----|-------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| <i>Hydrocarbons</i> | | | | | | |
| <i>n</i> -Pentane | None | | | 3156 | | |
| <i>n</i> -Hexane | 6 | 68 | 9.0 | 3184 | | 5/152 |
| <i>n</i> -Heptane | 25 | 93 | 20 | 3204 | | 5/175 |
| <i>n</i> -Octane | 53 | 105 | 16 | 3219 | | 5/189 |
| <i>n</i> -Nonane | 69 | 113 | | 3230 | | |
| <i>n</i> -Decane | 79 | 117 | 31 | 3237 | | 5/191 |
| 2,2,4-TMP | | | | | | |
| Cyclohexane | 10 | 79 | 4.9 | 3173 | | 5/146 |
| Benzene | 2 | 80 | 3.3 | 3163 | | 5/127 |
| Toluene | 34 | 105 | 7.6 | 3194 | | 5/159 |
| Ethylbenzene | 66 | 115 | 7.9 | 3206 | | 5/178 |
| Xylenes | 73 | 116 | 5.6 | 3208 | | 5/181 |
| C ₉ Aromatics | | | | | | |
| Tetralin | | | | | | |
| <i>Alcohols</i> | | | | | | |
| Methanol | None | | 0.9 | 1933 | | 2a/48 |
| Ethanol | None | | 0.7 | 3090 | | 2c/293 |
| <i>n</i> -Propanol | None | | 0.9 | 3109 | | 2a/525 |
| <i>i</i> -Propanol | | | 0.8 | | | 2d/84 |
| <i>n</i> -Butanol | 43 | 120 | 1.0 | 3135 | | 2d/158 |
| <i>i</i> -Butanol | | | 1.1 | | | 2f/302 |
| <i>s</i> -Butanol | | | 1.2 | | | 2f/221 |
| <i>n</i> -Amyl alc. | | | | | | |
| <i>i</i> -Amyl alc. | 16 | 133 | | 3156a | | |
| Cyclohexanol | | | | | | |
| 1-Octanol | | | | | | |
| Ethenediol | | | | | | |
| DEG | | | | | | |
| 1,2-Propanediol | | | | | | |
| <i>Glycol ethers</i> | | | | | | |
| PGME | | | | | | |
| EGME | | | | | | |
| EEE | | | | | | |
| EGBE | | | | | | |
| <i>Chlorinated</i> | | | | | | |
| MDC | | | 1.9 | | | 5/64 |
| Chloroform | None | | 2.6 | 1437 | | 5/62 |
| Carbon tet. | 2 | 76 | 5.4 | 1099 | | 5/59 |
| 1,2-EDC | None | | 2.6 | 2961 | | 5/74 |
| 1,1,1-TCA | | | | | | |
| TCE | 4 | 118 | 3.3 | 2282 | | 5/72 |
| Perk. | 39 | 107 | | 2158 | | |
| MCB | 59 | 115 | | 3160 | | |

Miscellaneous solvents

| Solute | Azeotrope | | Solute γ^* | Reference | Partition coefficient | Reference |
|--------------------------|-----------|-----|-------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | X% w/w | °C | | | | |
| <i>Ketones</i> | | | | | | |
| Acetone | None | | 1.0 | 3101 | | 3+4/148 |
| MEK | None | | 1.1 | 3117 | | 3+4/269 |
| MIBK | None | | 1.5 | 3175 | | 3+4/345 |
| Cyclohexanone | | | | | | |
| NMP | | | | | | |
| Acetophenone | | | | | | |
| <i>Ethers</i> | | | | | | |
| Diethyl ether | None | | 1.9 | 3136 | | 3+4/502 |
| DIPE | None | | 2.4 | 3185 | | 3+4/544 |
| Dibutyl ether | None | | | 3220 | | |
| MTBE | | | | | | |
| 1,4-Dioxane | 78 | 119 | 0.9 | 3119 | | 3+4/448 |
| THF | | | | | | |
| <i>Esters</i> | | | | | | |
| Me acetate | None | | 1.1 | 3101a | | 5/82 |
| Et acetate | None | | 1.2 | 3120 | | 5/104 |
| <i>i</i> -Propyl acetate | None | | 1.6 | 3147 | | 5/123 |
| <i>n</i> -Butyl acetate | None | | 1.8 | 3177 | | 5/147 |
| Cellulosolve acetate | | | | | | |
| <i>Miscellaneous</i> | | | | | | |
| DMF | | | | | | |
| DMAC | 21 | 171 | 0.1 | 3133 | | 5.115 |
| DMSO | | | | | | |
| Sulfolane | | | | | | |
| CS ₂ | None | | | 1180 | | |
| Acetic acid | - | | - | - | | - |
| Aniline | None | | | 3164 | | |
| Nitrobenzene | None | | | 3162 | | |
| Morpholine | | | | | | |
| Pyridine | 51 | 138 | 0.04 | 3139 | | 5/118 |
| 2-Nitropropane | | | | | | |
| Acetonitrile | None | | | 2758a | | |
| Furfuraldehyde | None | | | 3138 | | |
| Phenol | | | | | | |
| Water | None | | 1.4 | 231 | | 1/102 |

Miscellaneous solvents

3. Que peut-on tirer de l'étude de ces données?

Dans un milieu contenant de l'acide acétique, du pentanol, de l'eau et de l'acétate de *butyle*, nous avons alors deux composés azéotropes : l'un étant un mélange pentanol/eau (46 % de pentanol, *m / m*) ayant une température d'ébullition de 96 °C et un second composé d'acétate de butyle et d'eau (71 % d'ester, *m / m*) ayant une température d'ébullition de 90 °C.

Nous pouvons raisonnablement penser que dans cette expérience, l'acétate de *pentyle* conduit à un azéotrope avec l'eau de température d'ébullition comprise entre 90 et 100 °C (même si cela n'est pas complètement sûr).

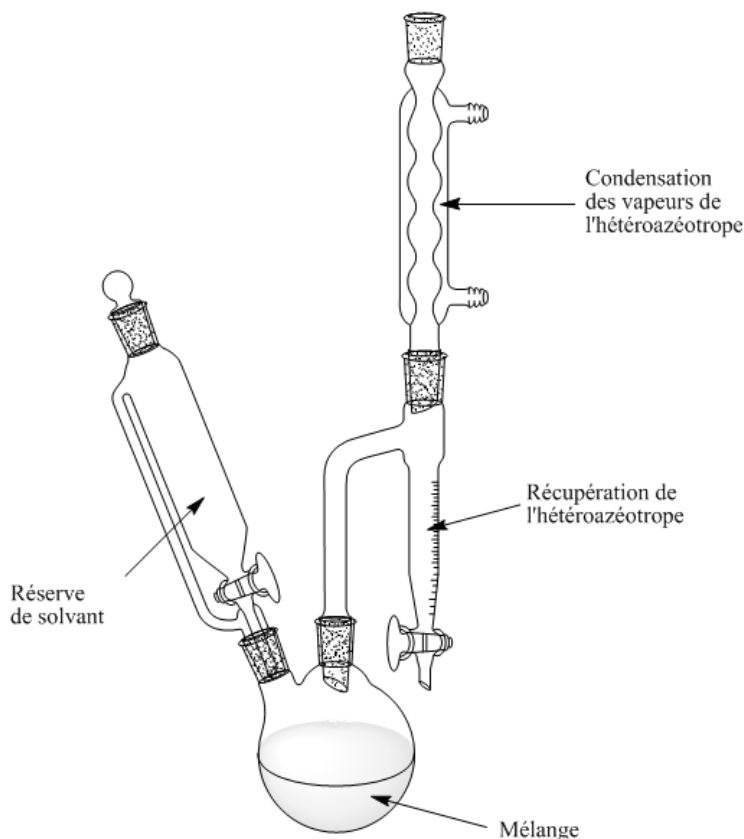
Cela veut dire qu'en faisant une simple distillation en même temps que la réaction, on enlèverait du milieu de l'eau, certes, mais toujours accompagné d'ester : le produit voulu serait donc à la fois dans le milieu réactionnel et dans le distillat. De plus, la différence de température d'ébullition entre ces deux azéotropes étant très faible, on peut raisonnablement penser qu'une partie de l'alcool sera elle aussi entraînée avec l'eau dans le distillat, ce qui est très gênant puisqu'il s'agit d'un réactif.

Toutes ces réflexions nous amènent à introduire le principe de l'appareil de Dean-Stark. Après l'étude faite précédemment, la compréhension de son mode d'action est relativement aisée. La seule partie que les élèves ne peuvent trouver seuls (en un laps de temps raisonnable en tout cas) est le solvant d'extraction à utiliser. En revanche, ils pourront justifier son utilisation à l'aide des données.

Un appareil de Dean-Stark a donc pour but d'enlever l'eau du milieu. Pour cela, on ajoute un solvant qui va former avec l'eau un hétéroazéotrope dont la température d'ébullition sera la plus faible de tous les composés présents ainsi que de tous les azéotropes possibles ! Le mélange eau/solvant est alors condensé et récupéré dans un tube décanteur (en général gradué). Le choix du solvant s'orientera aussi de manière à obtenir un hétéroazéotrope (plutôt qu'un azéotrope) : la séparation avec l'eau sera d'autant plus facile. Enfin, la densité de ce solvant devra être plus faible que celle de l'eau afin de faciliter la récupération de l'eau. Les solvants correspondants peuvent être, par exemple, le toluène, le cyclohexane...

Un montage de Dean-Stark (voir ci-contre) est composé d'un ballon bicol sur lequel est fixée une ampoule de coulée (pas de manière systématique), et l'appareil de Dean-Stark proprement dit (constitué d'un tube décanteur surmonté d'un réfrigérant).

D'après le *Handbook of organic solvent properties*, on voit que le cyclohexane est un liquide, de densité (« specific gravity ») $d = 0,778$ et qu'il peut former plusieurs azéotropes : l'un avec l'eau (91 % de cyclohexane, *m / m*) de température d'ébullition égal à 70 °C et un avec l'acide acétique (9 % de cyclohexane, *m / m*) de température d'ébullition égal à 79 °C. Dans le *Handbook*, il n'est pas spécifié si nous sommes



en présence d'un azéotrope ou d'un hétéroazéotrope. Cependant, la miscibilité de l'eau avec les alcanes est en général très faible, car il n'y a aucune interaction privilégiée de type liaison hydrogène ou interaction de Keesom.

Les étudiants peuvent alors vérifier que le cyclohexane convient parfaitement : il est moins dense que l'eau, l'hétéroazéotrope avec l'eau est celui de plus faible température d'ébullition.

A ce stade de la mise au point, nous devons attirer l'attention des étudiants sur la faible différence des points d'ébullitions entre les deux azéotropes ! Quelle conséquence cela a-t-il sur l'aspect expérimental? Tout simplement, il ne faudra pas chauffer très fort, mais augmenter petit à petit la température. De plus, il faudra accepter que, sans doute, une partie de l'acide acétique soit elle aussi distillée avec le cyclohexane⁴. Quel est l'autre défaut du montage de Dean-Stark ? Les étudiants trouvent très rapidement : l'absence de thermomètre !! Et oui, il est impossible de mesurer la température des vapeurs... Pour cela, il faudrait placer un adaptateur au niveau du bas du réfrigérant, mais le montage devient alors très grand (ce qui peut poser problème dans certains cas, selon la taille des hottes...).

Bilan : nous allons introduire de l'acide acétique, du pentanol, du cyclohexane et de l'APTS dans un montage de Dean-Stark. Le mélange sera doucement porté à reflux afin d'éliminer l'eau du milieu réactionnel. Le produit voulu se retrouvera donc en fin de réaction dans le ballon.

Le déroulement de la synthèse

1. Les quantités mises en jeu

Pour déterminer les quantités de réactifs, il fut «anticiper» l'étape suivant la synthèse : la purification. Le produit obtenu étant liquide, la purification se fera par distillation (cette méthode est de moins en moins utilisée en laboratoire, et est remplacée par l'utilisation de colonne. L'enseignement de la préparation de colonne, de la mise au point d'éluant... ne doit pas être négligée !). Une distillation entraîne souvent une «perte» de produits, donc il faut prévoir un minimum de produit : nous allons choisir 15 mL.

La quantité de matière dans ces 15 mL est :

$$n_{\text{ester}} / \text{mmol} = \frac{m / \text{mg}}{M / \text{g.mol}^{-1}} = \frac{\rho / \text{mg.mL}^{-1} \cdot V / \text{mL}}{M / \text{g.mol}^{-1}} = \frac{876 \cdot 15}{130,2} = 100,9 \text{ mmol}$$

Pour connaître la quantité de réactifs à introduire, nous allons tabler sur un rendement de 90 % (normalement, un déplacement d'équilibre doit conduire à un rendement de 100 %).

D'après l'équation bilan, l'acide acétique et le pentanol réagissent mole à mole, donc on peut prendre autant d'acide que d'alcool au départ. L'acide pouvant être distillé lors de la réaction (sous forme d'azéotrope), on le mettra en léger excès. Il faut donc :

$$m_{\text{pentanol}} / \text{g} = \frac{n_{\text{pentanol}} / \text{mol} \cdot M_{\text{pentanol}} / \text{g.mol}^{-1}}{r} = \frac{0,1002 \cdot 88,15}{\frac{90}{100}} = 9,81 \text{ g}$$

⁴ L'acide acétique se répartissant autant dans la phase aqueuse que dans la phase organique.

$$m_{\text{acide}} / \text{g} = \frac{n_{\text{acide}} / \text{mol} \cdot M_{\text{acide}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{r} = \frac{0,1002 \cdot 60,05}{\frac{90}{100}} = 6,69 \text{ g}$$

Les produits sont liquides : on pourrait choisir de les introduire en prélevant un volume donné ($\frac{9,81}{0,81} \approx 12 \text{ mL}$ pour l'alcool et $\frac{6,69}{1,05} \approx 6,5 \text{ mL}$ pour l'acide). Cependant, la pesée étant plus précise, nous choisirons de peser 10 g de pentanol et 8 g d'acide acétique. L'APTS étant un catalyseur, quelques mmol suffisent : environ 0,5 g (une pointe de spatule, correspondant à environ 3 mmol).

Reste maintenant à déterminer la quantité de cyclohexane à ajouter au milieu. Comme tous les produits sont liquides, nous n'avons pas besoin de calculer un minimum correspondant à la solvataion de tel ou tel produit. Seul l'aspect pratique va rentrer en compte : lors de la manipulation, le cyclohexane est extrait du milieu avec l'eau pour aller dans le tube décanteur. Il faut donc, lorsque le tube décanteur est plein, qu'il reste du cyclohexane *en excès par rapport à l'eau* (car l'hétéroazéotrope est constitué à 91 % de cyclohexane) dans le milieu pour continuer l'extraction : on choisit donc d'ajouter environ deux fois le volume du tube décanteur en cyclohexane (volume en général de l'ordre de 8-12 mL), soit environ 20 mL de cyclohexane.

2. Le suivi de réaction

On devra introduire 10 g de pentanol, 8 g d'acide acétique, 0,5 g d'APTS et 20 mL environ de cyclohexane dans un montage de Dean-Stark. Attention, au moment de l'introduction des réactifs dans le ballon, deux questions doivent être étudiées. La première concerne la toxicité des produits manipulés : quelles sont les précautions à prendre (gants, lunettes, hottes...) ? Cette information est donnée par la lecture des phrases de risque et de sécurité. La deuxième question à se poser concerne l'ordre d'introduction des réactifs : y a-t-il des possibilités de réactions parasites, de projection... si les réactifs sont introduits dans tel ou tel ordre ? Dans ce cas précis, il n'y a aucune contre-indication à ce niveau.

Il faudra ensuite chauffer sous agitation, en prenant garde d'augmenter doucement la température du mélange. Une fois le reflux atteint, le chauffage devra être maintenu pendant... combien de temps ?

Comment savoir si la réaction est terminée ? Les étudiants proposent une CCM. Effectivement, une CCM pourrait convenir : il suffit alors de trouver un éluant convenable et d'effectuer des CCM régulièrement en prélevant directement dans le milieu à l'aide d'un capillaire. Cependant ici, il existe un moyen plus simple.

Pour le faire «deviner» aux étudiants, il faut mettre à nouveau l'accent sur l'intérêt du Dean-Stark et sur le fait que l'eau est plus dense que le cyclohexane : au fur et à mesure de la réaction, l'eau extraite se retrouve dans le tube décanteur, et c'est la phase du dessous (celle du dessus étant composée de cyclohexane). Lorsque la réaction est terminée, il n'y a plus d'eau qui se forme et le volume de la phase du dessous dans le tube décanteur est constant. On peut alors arrêter le chauffage.

De plus, la mesure du volume d'eau récupéré permet d'estimer approximativement le rendement de la réaction. En effet, on attend, d'après les quantités de réactifs introduites :

$$n_{\text{eau}} / \text{mol} = n_{\text{pentanol}} / \text{mol} = \frac{m_{\text{pentanol}} / \text{g}}{M_{\text{pentanol}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{10}{88,15} = 0,1134 \text{ mol, soit } V = 2 \text{ mL}$$

d'eau environ. Il suffit de comparer le volume obtenu à ce volume pour avoir une idée approximative du rendement (en effet, n'oublions pas qu'une certaine quantité d'acide acétique peut être récupérée...).

3. Lavages / Extractions

Il faut maintenant mettre au point le protocole permettant d'extraire l'ester du brut réactionnel qui contient : l'ester, du cyclohexane, un peu d'acide acétique, de pentanol et peut-être un peu d'eau (et l'APTS). Nous savons que l'acide acétique est soluble dans l'eau, mais aussi dans les solvants organiques, et que le cyclohexane, le pentanol et l'ester ne sont pas solubles dans l'eau. La question qui se pose aux étudiants est maintenant : que peut-on enlever du milieu réactionnel facilement avant d'entamer la purification ?

Une des réponses possibles de la part des étudiants est : « *quel en est l'intérêt? Pourquoi ne pas purifier tout de suite ?* ».

Il faut alors leur faire comprendre que moins il y a de produits dans le mélange, plus la purification est facile (moins d'interaction entre tous les composés).

Pour commencer, attirons l'attention des étudiants en essayant de leur demander quels produits se distinguent des autres dans ce qui reste. Bien entendu, il s'agit de l'acide acétique et de l'APTS. Comment les enlever facilement ? Comme c'est le seul soluble dans l'eau, un lavage à l'eau semble approprié. Pour éviter tout dégagement de chaleur pouvant provenir de la réaction de l'acide sur l'eau, et pour éviter une éventuelle hydrolyse de l'ester (même si en milieu acide, elle n'est pas favorisée), ce lavage se fera à l'eau froide. Puis, pour enlever les dernières traces d'acide restant, un lavage avec une eau légèrement basique devrait ensuite suffire. Quelle base pourrait-on utiliser ? De la soude diluée ? Non, bien sûr, toujours pour éviter un problème d'hydrolyse. On utilisera donc plutôt une base faible, peu nucléophile comme une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Dans ce cas, il faudra faire attention au dégagement de dioxyde de carbone.

Comment savoir si tout l'acide a été enlevé ? Regardons le pK_A de l'acide acétique : il est de 4,8. A partir d'une eau de lavage dont le pH est supérieur à 6,8, nous pourrions considérer que 99 % de l'acide sera passée sous forme d'ions acétate, donc solubilisés en phase aqueuse. Après décantation et récupération de la phase organique, il reste à sécher celle-ci, sur sulfate de magnésium par exemple. Après filtration, le liquide obtenu contient l'ester désiré, du cyclohexane et des traces de pentanol. *A priori*, aucune propriété chimique ne nous permet d'ôter un des trois composés avec un simple lavage. Il faut donc passer à la purification.

4. Purification par distillation

La purification d'un liquide, de manière scolaire, se fait par distillation, soit sous pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Ici, la température d'ébullition du produit que l'on veut récupérer est comprise entre 142 et 149 °C. Ceci n'impose donc pas une distillation sous pression réduite : cette température est assez facile à atteindre expérimentalement et il y a peu de chance de dégrader le milieu. Il faut donc effectuer la distillation et récupérer la fraction comprise entre 140 et 150 °C. Le liquide obtenu est alors pesé.

5. Vérification de pureté

Enfin, après tout ce travail, comment être sûr d'avoir fabriqué ce qu'on voulait? « *C'est un liquide, donc il faut prendre l'indice de réfraction et le comparer à la valeur attendue* » ($n_D^{20} = 1,402$). Bien évidemment, la prise de cet indice de réfraction n'est qu'un indicateur grossier : le contrôle de pureté doit être complété par une analyse IR (bande C=O caractéristique, absence de bande O-H), une analyse par chromatographie (en phase liquide ou gaz, ici plutôt liquide), et pourquoi pas une analyse par spectrométrie de masse ou par RMN ?



Un autre intérêt serait la mise au point des conditions d'analyse, mais ceci dépasse le cadre dans lequel nous avons conçu ce protocole, alors arrêtons-nous là.

Bilan

Cette séance clôt la série des mises au point par les étudiants de protocoles de TP réalisés en classe de BTS chimiste. Le bilan en est extrêmement positif, et les étudiants ont été ravis de découvrir cette nouvelle facette de la chimie expérimentale et surpris de découvrir la manière dont se construit un protocole. Cela les aura amené à se documenter (aussi bien en français qu'en anglais), à se renseigner sur les propriétés des produits, leur coût, leur toxicité, et à avoir un regard critique sur toutes les opérations qu'ils accomplissent machinalement – souvent – depuis des années, sans s'être jamais demandés vraiment « pourquoi? ».

Ce travail pourra bien sûr être adapté à la mise en place d'autres protocoles, tous n'étant pas aussi « simples » à concevoir...