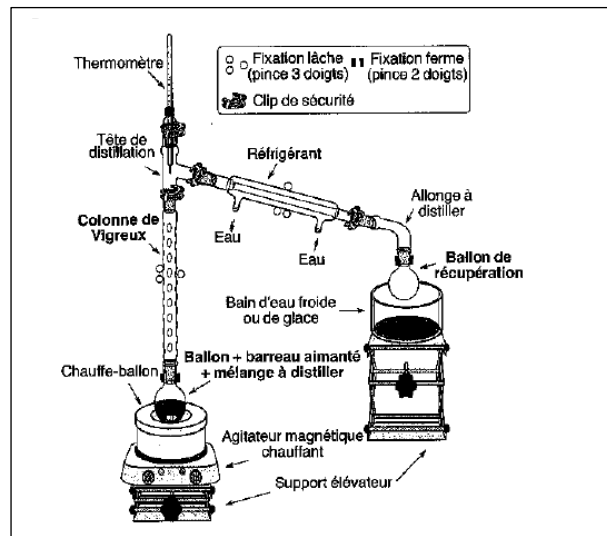


Distillation fractionnée

① Etablir la liste du matériel nécessaire pour réaliser un montage de distillation fractionnée sous pression atmosphérique .

- dispositif de chauffage : chauffe -ballon ou autre
- ballon rodé (dans lequel le mélange à distiller sera introduit)
- Colonne à distiller , en général colonne de Vigreux (mais il en existe d'autres)
- Tête de colonne où pourra être inséré le thermomètre
- thermomètre
- réfrigérant droit
- allonge à distiller
- erlenmeyers ou ballon récepteurs (dans lequel le distillat est recueilli)
- clips
- pince 3 doigts : 2 (fixation lâche)
- pince (fixation fixe du ballon au bas du montage)
- supports élévateurs
- tuyaux pour réfrigérant



② Réalisation du montage

► Quelles sont les précautions à prendre ?

- Introduire le montage à distiller dans le ballon avant de réaliser le montage .
- Ne pas oublier le dispositif d'agitation de ce mélange : si la salle de TP dispose d'un chauffe ballon avec agitation , c'est parfait . Si non demander de la pierre ponce et en introduire quelques grains dans le ballon . Avec un agitateur magnétique chauffant , le ballon peut être placé dans un bain d'huile .
- Ne pas oublier de mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant avant de chauffer .
- **Ne pas oublier de peser l'erlenmeyer ou le ballon où sera recueilli le distillat.**
- Chauffer doucement
- supports élévateur en position haute .

③ Suivi de la distillation

► Quels sont les points à contrôler ?

► Quand considérer que la distillation est terminée ?

La température en tête de colonne .

Un palier de température est observé tant que la composition de la vapeur qui parvient en tête de colonne est fixe .

Quand la température évolue , changer le récipient collecteur . Ce peut être aussi le signe de la fin de la distillation .

Veiller à ne pas se retrouver à sec dans le ballon chauffé .

A la fin de la distillation arrêter le chauffage et l'agitation

④ Quel est l'intérêt d'une distillation fractionnée ? Quand faut-il l'envisager ?

La distillation est une méthode permettant de **séparer les constituants d'un mélange liquide** ; elle est basée sur leur différence de température d'ébullition .

Elle constitue une méthode de purification des liquides .

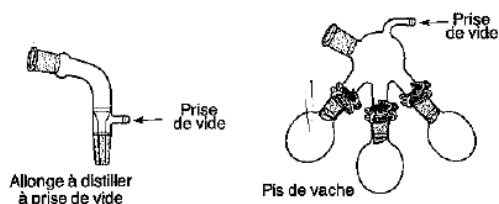
Vocabulaire : en toute fin d'une synthèse organique , après avoir éliminé le solvant à l'évaporateur rotatif , une distillation peut être envisagée pour parfaire la purification : on parle alors de **rectification** .

⑤ Quel est le support théorique permettant d'interpréter une distillation fractionnée ?

Diagramme binaire isobare liquide -vapeur : la colonne est le siège d'équilibres liquide -vapeur que l'on peut matérialiser avec des plateaux . (cf cours)

⑥ Indiquer quels sont les modifications à apporter aux réponses précédentes si la distillation fractionnée est réalisée sous pression réduite ?

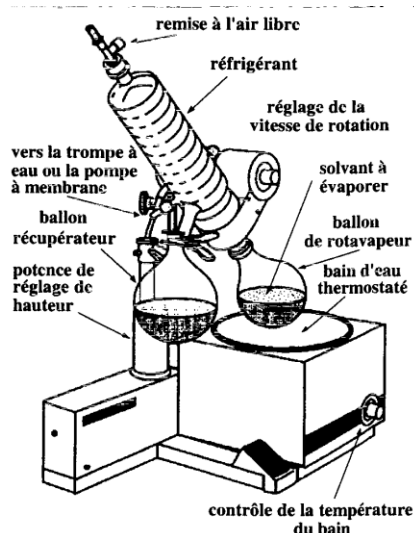
■ La pression réduite est obtenue à l'aide d'une trompe à eau ou d'une pompe à vide . Il faut alors utiliser une allonge avec prise de vide et un séparateur de type pis de vache (il permet de changer le ballon récepteur sans couper le vide par simple rotation)



■ Ne pas oublier de **graisser les rodages**

■ En diminuant la pression , on diminue la température d'ébullition : la distillation sous pression réduite doit être envisagée si **les températures d'ébullition sont élevées ($> 150^{\circ}\text{C}$)** mais la séparation est moins efficace .

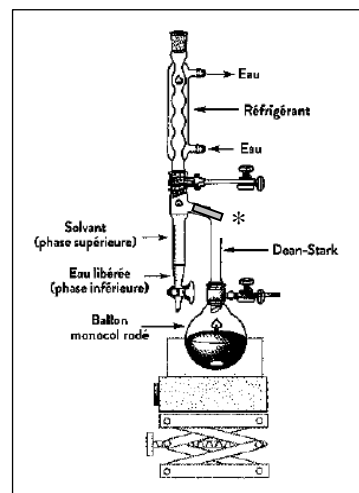
Remarque : l'**évaporateur rotatif** est un montage utilisant la distillation fractionnée sous pression réduite . Il est utilisé pour éliminer le solvant , généralement plus volatil que les composés organiques d'intérêt .



Montage de Dean -Stark

① Etablir la liste du matériel nécessaire pour réaliser un montage de Dean-Stark .

- dispositif de chauffage : chauffe -ballon ou autre
- ballon monocol rodé (dans lequel les réactifs et le solvant seront introduits)
- réfrigérant à boules
- tube décanteur de Dean -Stark terminé par un robinet
- clips
- pince 3 doigts : 2 (*fixation lâche du réfrigérant*)
- pince : 2 (*fixation fixe du ballon au bas du montage et du tube décanteur*)
- supports élévateurs
- tuyaux pour réfrigérant



② Réalisation du montage

► Quelles sont les précautions à prendre ?

- Bien fixer le réfrigérant au dessus du tube décanteur
- support élévateur en position haute
- **Remplir à ras bord le tube décanteur avec le solvant**

③ Fonctionnement

► Quels sont les points à contrôler ?

Chauffer modérément

Vérifier que la vapeur parvient bien au niveau du réfrigérant ;
éventuellement calorifuger la partie inclinée (*)

► Quand considérer que l'expérience est terminée ?

On peut utiliser la quantité d'eau recueillie au bas , préalablement calculée .

④ Donner les caractéristiques physico-chimiques des solvants organiques utilisables avec ce montage .

**Solvant non miscible à l'eau
moins dense que l'eau**

et

température d'ébullition de l'hétéroazéotrope inférieure à celle des autres espèces du milieu !

Exemples classiques : cyclohexane , toluène

⑤ Quel est l'intérêt de ce montage ? Citer au moins deux exemples de transformation chimique pour lesquelles ce montage est préconisé .

Ce montage permet d'éliminer l'eau formée au cours d'une réaction et ainsi de favoriser la réaction dans le sens direct , c'est-à-dire d'augmenter le rendement .

Montage intéressant pour une réaction chimique équilibrée s'accompagnant de la formation d'eau :
estérification ; acétalisation

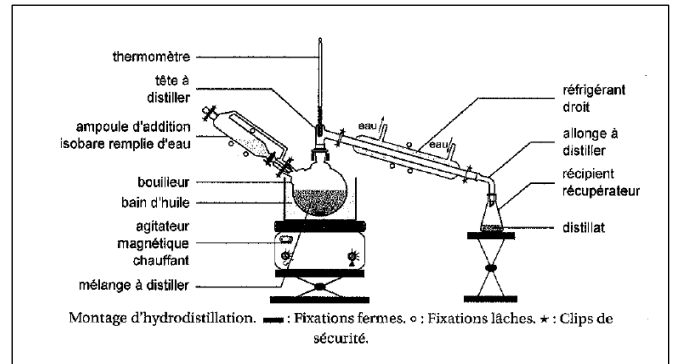
⑥ Indiquer la méthode permettant d'atteindre l'objectif recherché .

L'élimination d'eau est réalisée par **distillation hétéroazéotropique** .

Hydrodistillation

① Etablir la liste du matériel nécessaire pour réaliser un montage d'hydrodistillation

- dispositif de chauffage : chauffe -ballon ou autre
- ballon rodé (dans lequel le mélange hétérogène sera introduit)
- Tête de colonne et **surtout pas colonne de Vigreux**
- thermomètre
- réfrigérant droit
- allonge à distiller
- erlenmeyers ou ballon récepteurs (dans lequel le distillat est recueilli)
- clips
- pince 3 doigts : (*fixation lâche du réfrigérant*)
- pince (*fixation fixe du ballon au bas du montage*)
- support(s) élévateur(s)
- tuyaux pour réfrigérant



Ce montage est aussi celui d'une distillation simple (élémentaire)

② Réalisation du montage

► Quelles sont les précautions à prendre ?

- Introduire le montage à distiller dans le ballon avant de réaliser le montage .
- Ne pas oublier le dispositif d'agitation du mélange .
- Ne pas oublier de mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant avant de chauffer .

③ Suivi de l'hydrodistillation

► Quels sont les points à contrôler ?

Température en haut de colonne : elle doit rester inférieure à 100 °C

L'eau doit rester **en excès** dans le ballon chauffé

(cf cours : pour que la totalité du **composé organique d'intérêt se retrouve en totalité dans le distillat** l'eau doit être en excès)

► Quelle est la nature du distillat ?

Mélange hétérogène eau-composé organique de composition hétéroazéotrope

⇒ pour isoler le composé organique il faudra utiliser une ampoule à décanter et éventuellement réaliser une extraction liquide-liquide

④ Quel est le principe et dans quel cas utiliser une hydrodistillation ?

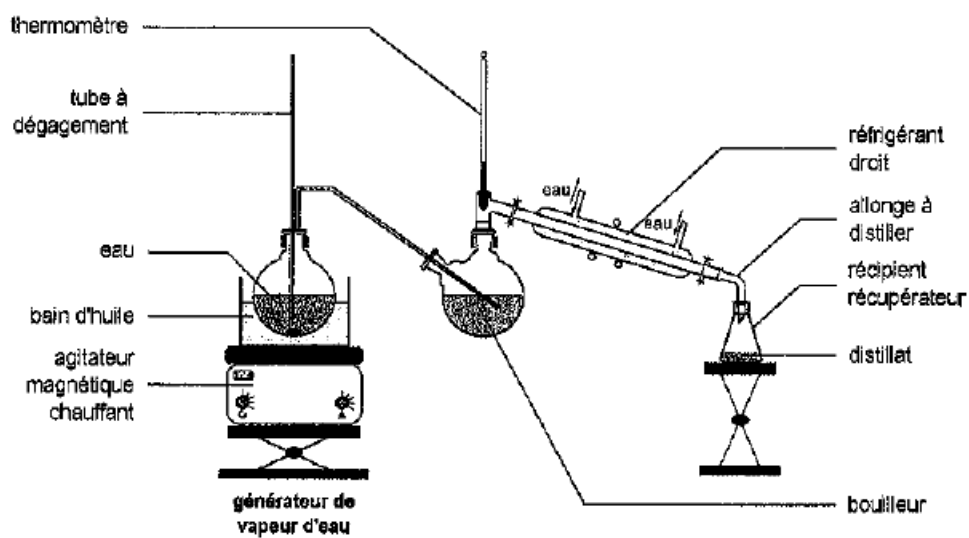
L'hydrodistillation est une distillation simple hétéroazéotrope .

Elle présente l'intérêt de recueillir des composés organiques de température d'ébullition élevée sans atteindre cette température : la température de l'hétéroazéotrope est inférieure à celle de l'eau .

Ce montage est utilisé pour isoler des huiles essentielles issues de matière végétale (mélange de composés organiques non miscibles à l'eau et de température d'ébullition élevée) : dans le ballon , on trouve le végétal que l'on a laissé macérer dans l'eau .

⑤ Quelle est la différence entre hydrodistillation et entrainement à la vapeur ?

Le montage précédent est complété en amont par un ballon où on chauffe de l'eau jusqu'à ébullition , la vapeur générée est injectée dans le liquide initial .

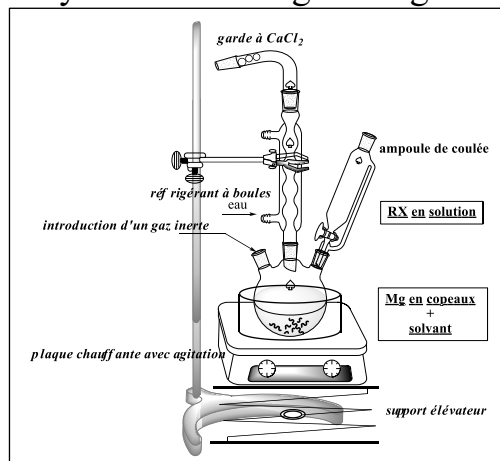


Montage d'entraînement à la vapeur. ■ : Fixations fermes.
 ○ : Fixations lâches. * : Clips de sécurité.

Montage de synthèse d'un organomagnésien mixte

① Etablir la liste du matériel nécessaire pour réaliser la synthèse d'un organomagnésien

- ballon tricol rodé
- réfrigérant à boule
- ampoule de coulée isobare ou non
- garde à CaCl₂
- clips (garde – ampoule de coulée)
- pince 3 doigts : (fixation lâche du réfrigérant)
- pince (fixation fixe du ballon au bas du montage)
- support(s) élévateur(s)
- éventuellement dispositif de chauffage
- Et bain marie



② Réalisation du montage

► Quelles sont les précautions à prendre ? Justifier .

- milieu rigoureusement anhydre sinon : $\text{RMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \frac{1}{2} \text{Mg}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{MgX}_2$
réaction acide -base
- Introduction progressive du dérivé monohalogéné de façon à ce qu'il se trouve en défaut sinon $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$
- l'organomagnésien peut être sensible à l'oxydation : il faut éviter la présence de O₂ d'où l'introduction d'un gaz inerte tel que l'argon $\text{RMgX} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROOMgX}$
- Eviter la présence de CO₂ $\text{RMgX} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RCOOMgX}$
- Placer le magnésium (conservé à l'étuve) dans le ballon et le barreau aimanté avant de faire le montage . Agir rapidement
- Préparer la solution placée dans l'ampoule uen fois le montage terminée .

③ Suivi de la synthèse

► Quels sont les signes indiquant que la synthèse a démarré ?

Après avoir introduit qqles mL de la solution à l'aide de l'ampoule de coulée sous agitation il faut observer la formation de bulles à la surface du liquide et surtout une coloration grisâtre qui doit s'assombrir , lorsque la totalité de la solution a été ajoutée , on a uen coloration marron-noir .



► Que faire si la synthèse a du mal à démarrer ?

- 1) chauffer légèrement
- Ou 2) introduire quelques cristaux de I₂ mais leur élimination lors du traitement du brut réactionnel (hydrolyse , extraction , lavage) mais pas toujours aisé .

④ Citer quelques exemples de solvant utilisables pour cette synthèse .

Ether , THF , Et_3N

Solvant polaire, aprotique, base de Lewis .

⑤ Comment évaluer le rendement d'une synthèse magnésienne ?

*En présence d'un excès de diiode (solution toluénique), le magnésien réagit mole à mole avec I_2 et le diiode qui n'a pas réagi est **dosé en retour** par le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.*

Exemple : Dans deux erlenmeyers de 50 mL rodés, on introduit 10,0 mL de la solution de diiode dans le toluène. Dans le second erlenmeyer, on ajoute goutte à goutte 1,0 mL de magnésien prélevé avec une pipette jaugée sèche et on agite. Sous agitation vigoureuse (milieu biphasique), on dose I_2 par le thiosulfate de sodium présent dans l'erlenmeyer témoin et on trouve un volume équivalent $v_1 = 20,0 \text{ mL}$ à la décoloration totale des deux phases, tandis que dans le second erlenmeyer on trouve un volume équivalent $v_2 = 12,0 \text{ mL}$.