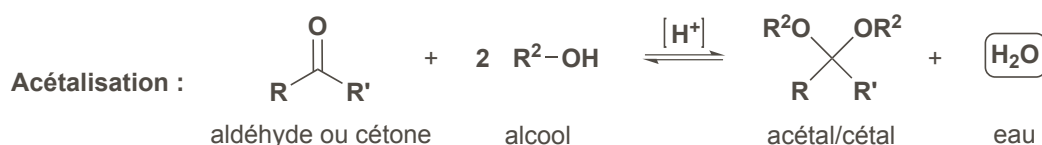
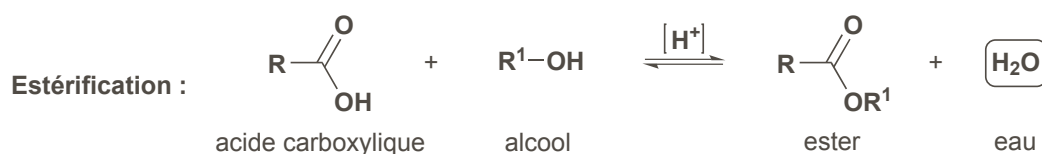


Fiche n°14

Appareil de Dean-Stark

Les réactions d'**estérification** et d'**acétalisation** sont communément rencontrées en synthèse organique. Ce sont des réactions **équilibrées**, souvent réalisées en catalyse acide, et qui conduisent à la formation d'**eau comme produit secondaire**.

**UN PEU D'HISTOIRE**

En 1920, les américains Ernest W. Dean et David D. Stark mettent au point un procédé permettant l'extraction d'eau d'un milieu réactionnel. En utilisant cette méthode, ils ont déterminé la quantité d'eau contenue dans le pétrole.

Pour améliorer le rendement, un **déplacement d'équilibre** par **retrait d'eau** est envisageable. L'appareil de Dean-Stark permet de réaliser ce déplacement par distillation d'un mélange de liquides **non miscibles** :

- **l'eau formée** au cours de la réaction ;
- **le solvant** de la réaction.

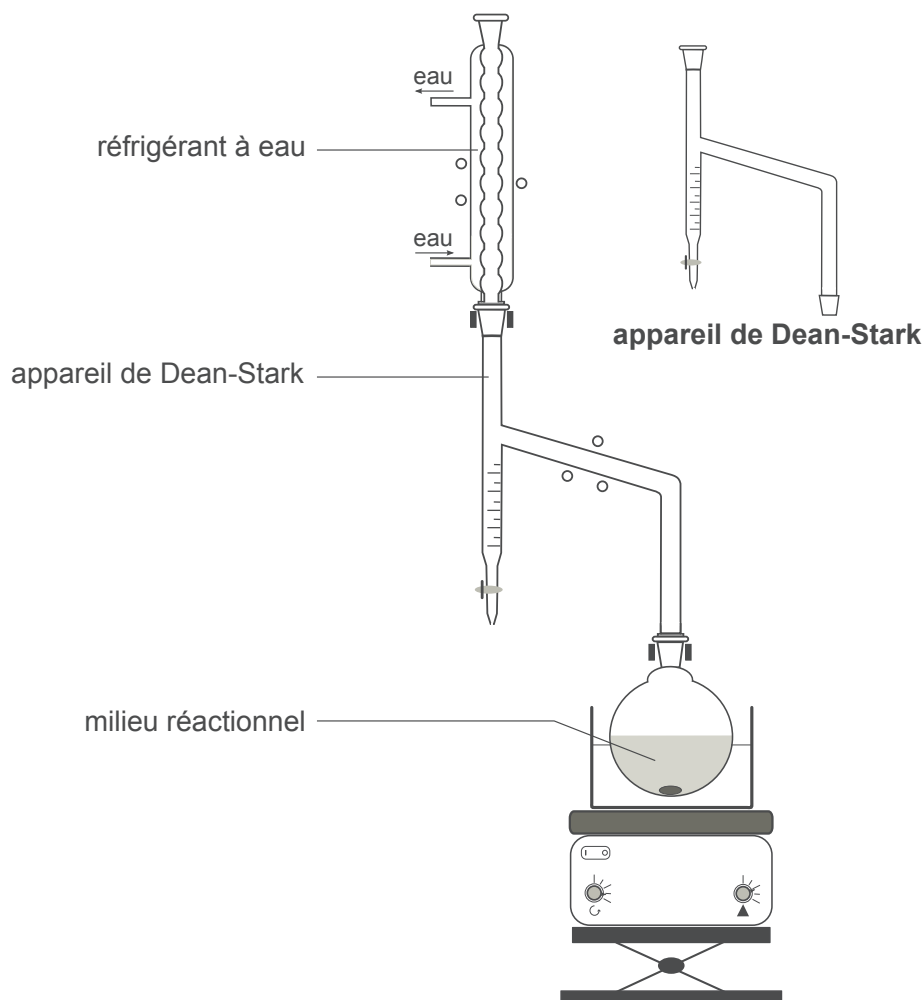
Le choix du solvant est donc primordial ; il fait partie intégrante du bon déroulement de l'opération. Des solvants **moins denses** que l'eau comme le toluène ou le cyclohexane sont utilisés : ceci a son importance dans la géométrie de l'appareil de Dean-Stark.

Solvant	Température d'ébullition / °C	Densité (à 20 °C)
Toluène	110	0,87
Cyclohexane	81	0,78

Dispositif expérimental

Trois pièces de verrerie sont utilisées :

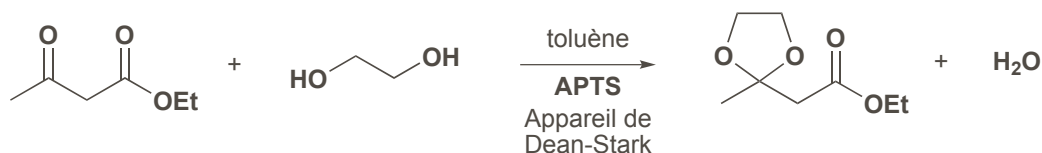
- **un ballon où se déroule la réaction** : un chauffe-ballon ou un bain d'huile permet le chauffage du milieu réactionnel ;
- **un appareil de Dean-Stark** : une partie oblique fait le lien entre le ballon et un tube gradué ;
- **un réfrigérant à eau** : il permet de condenser les vapeurs. Le liquide formé retombe dans le tube gradué.



Montage de Dean-Stark. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches.

Principe de la technique

Illustrons le principe d'un montage mettant en jeu un appareil de Dean-Stark sur la réaction d'acétalisation suivante :



Réaction d'acétalisation par l'éthane-1,2-diol ayant pour but de protéger une fonction carbonyle.

L'eau et le solvant de la réaction (le toluène) ne sont pas miscibles à l'état liquide : leur diagramme binaire liquide-vapeur schématisé ci-après présente un hétéroazéotrope, figuré par le point H.

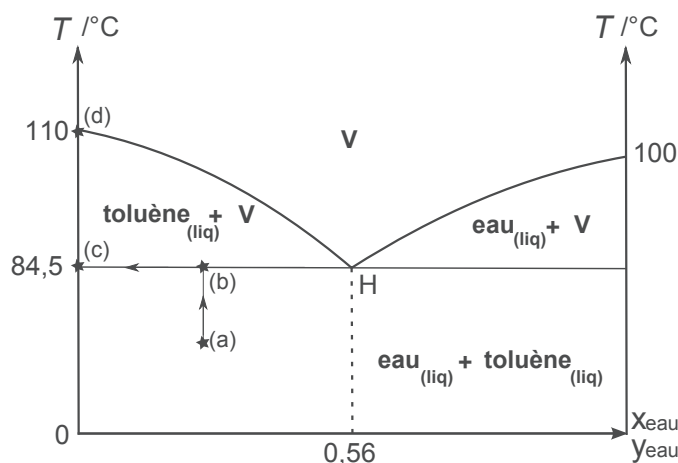
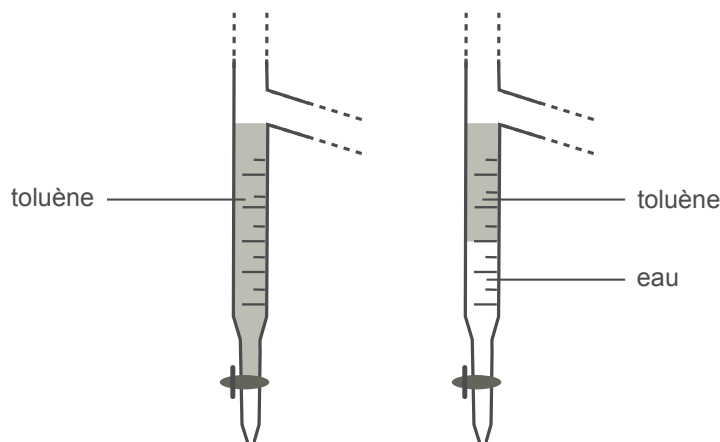


Diagramme binaire liquide-vapeur eau/toluène sous 1 bar, où x_{eau} représente la fraction molaire en eau dans la phase liquide et y_{eau} dans la phase vapeur (notée V).

Préparation

Les réactifs, le catalyseur (l'acide paratoluène sulfonique noté APTS) et le toluène sont placés dans le ballon. Le montage présenté précédemment est réalisé et le tube gradué est rempli de toluène jusqu'à affleurement du tube oblique (voir schéma ci-dessous). Le milieu réactionnel est ensuite porté au reflux.



À gauche : tube gradué en début de réaction. À droite : tube gradué en fin de réaction, après démixtion.

Déroulement

Dès l'apparition des premières traces d'eau dans le milieu réactionnel, le ballon contient un système biphasé liquide (point (a)) tel que $x_{\text{eau}}^{(a)} < 0,56$. L'ébullition débute lorsque $T = T_H = 84,5^\circ\text{C}$ (point (b)) avec formation d'une phase vapeur à la composition $y_{\text{eau}} = y_{\text{eau}}^H = 0,56$ (composition de l'hétéroazéotrope H).

Cette vapeur, plus riche en eau que la phase liquide (car $y_{\text{eau}}^H > x_{\text{eau}}$), monte dans l'appareil puis est condensée par le réfrigérant à eau et retombe dans le tube gradué.

L'eau (plus dense que le toluène) tombe au fond du tube gradué, entraînant la coulée du trop-plein de toluène vers le ballon. Le solvant est ainsi recyclé et le volume du milieu réactionnel reste globalement constant.

Le toluène est le solvant de la réaction. Il se trouve donc en large excès par rapport à l'eau.

Par conséquent, la quantité d'eau dans le ballon diminue jusqu'à tendre vers zéro (point (c)) : l'eau est éliminée au fur et à mesure qu'elle est produite par la réaction, rendant cette dernière totale.

Certains appareils de Dean-Stark peuvent accueillir un thermomètre à la verticale du ballon, qui permet de contrôler la température des vapeurs et de repérer le « saut » de température.

Une fois la réaction terminée, la totalité de l'eau se trouve dans le tube gradué. Dans le ballon, la température passe de 85,4 °C à 110 °C (point (d)) : du toluène seul est vaporisé. L'acétal formé se trouvant dans le ballon peut alors être extrait et purifié.

Quantité d'eau extraite

Attention : si le solvant ou les réactifs ne sont pas anhydres, le volume d'eau recueilli sera supérieur au volume théorique.

Suite à la démixtion de l'eau et du toluène, l'avancement de la réaction pourrait être déterminé par simple lecture du volume d'eau dans le tube gradué.

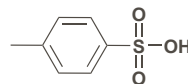
POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment accélérer l'opération ?

Pour éviter que les vapeurs ne se condensent avant d'atteindre le réfrigérant à eau, l'appareil peut être calorifugé en l'enveloppant dans du coton et du papier aluminium.

Pourquoi l'APTS ?

Contrairement aux acides aqueux (comme l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide sulfurique H₂SO₄), l'acide paratoluène sulfonique est une source organique de protons H⁺ qui n'introduit pas d'eau dans le milieu réactionnel.



Formule de l'APTS.

D'autres solvants plus « verts » ?

Depuis des décennies, le toluène est utilisé pour déterminer la teneur en eau des aliments. Mais sa toxicité a conduit au développement de distillations basées sur des solvants « verts » comme le (+)-limonène, formant un hétéroazéotrope avec l'eau tel que $T_H = 97,4\text{ °C}$.