

Distillation simple d'un mélange toluène-cyclohexane : picoSpin 45 ou picoSpin 80

Introduction

Il existe quatre techniques de distillation de base pour séparer et purifier les composants d'un mélange liquide : la distillation simple, la distillation fractionnée, la distillation sous vide et la distillation à la vapeur. Le procédé de distillation choisi et le degré de purification dépendront de la nature du mélange – en particulier, de la différence des points d'ébullition des liquides miscibles. Le principe de distillation consiste à chauffer un mélange de solutions, de manière à vaporiser une substance. Lors du reflux créé par l'ébullition, la phase vapeur devient plus riche en composants à point d'ébullition bas à mesure qu'elle se condense et se déplace vers le haut de la tête de la colonne de distillation, purifiant ainsi le mélange.

La distillation simple est la technique la plus efficace pour les mélanges comportant des composants liquides dont les points d'ébullition diffèrent d'au moins 50 °C. Lors de la distillation du premier composant, la température est mesurée à partir de la vapeur se condensant dans l'ampoule d'un thermomètre placé juste en dessous de l'épaule latérale de la tête de la colonne de distillation. Avec une distillation simple, le taux de variation de température est lent, et suit l'évolution de la composition du liquide bouillant au fur et à mesure de la distillation. Ainsi, la plage à partir de laquelle le liquide est purifié n'est pas « abrupte ». La température du liquide de distillation atteint un plateau, puis tombe avant de remonter, tandis que le processus de distillation de la deuxième composante commence. À ce stade, la température se stabilise au voisinage du point d'ébullition du second liquide ayant le point d'ébullition le plus bas du mélange, distillant ainsi la seconde fraction. Le processus se poursuit pour chaque composant subséquent, laissant le liquide ayant le point d'ébullition le plus élevé dans le flacon de distillation. En contrôlant soigneusement la vitesse de distillation, il est possible d'effectuer une séparation raisonnablement efficace. Si la distillation est rapide, la séparation des composants du mélange sera plus « pauvre » que si le mélange est distillé lentement.

Objectif

Le but de cette expérience est de séparer les composants d'un mélange en effectuant une distillation traditionnelle simple. Un mélange de liquides miscibles est chauffé dans un flacon (ou ballon) à fond rond équipé d'une tête de distillation, d'un thermomètre et d'un condenseur. La grande surface du flacon de chauffage permet de réaliser un transfert d'énergie thermique suffisant pour distiller les composants d'un mélange. Dans des conditions d'ébullition typiques, lors du chauffage de la solution, un équilibre s'établit entre la phase de vapeur et la phase liquide, séparant le composant à point d'ébullition bas au cours de la phase vapeur. Si la distillation est trop rapide l'accumulation de chaleur et l'excès de vapeur perturbent l'équilibre, provoquant la distillation des composants à haut point d'ébullition en premier lieu (en premières fractions). Au fur et à mesure de la distillation, la ligne de condensation se déplace vers la surface froide en haut du flacon, la chauffant et distillant le premier composant. En atteignant l'ampoule du thermomètre, la température de la phase de vapeur est mesurée juste avant que la vapeur ne se condense et se liquéfie dans l'air ou dans un tube de condenseur refroidi à l'eau. Condensé, le liquide purifié s'écoule alors dans un flacon récepteur.

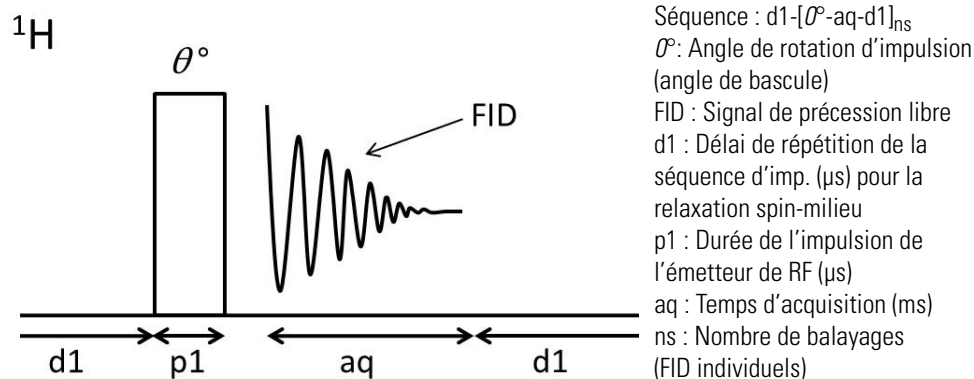
Dans l'expérience, un mélange à parts égales de cyclohexane et de toluène est éliminé par distillation, séparant le composant à point d'ébullition bas du mélange. Le mélange initial, le distillat et le résidu du flacon seront analysés à l'aide des spectromètres RMN Thermo Scientific™ picoSpin™ 45 ou picoSpin™ 80. Les échantillons seront quantifiés, et l'intégration des signaux de résonance dans les spectres effectuée pour déterminer le rapport molaire du mélange initial, du distillat et du résidu du flacon, et évaluer l'efficacité de la distillation simple de notre choix d'échantillons liquides.

Documentation

Adapté de : Williamson, K. L.; Minard, R.; Masters, K. M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 5 éd., Houghton Mifflin Co., 2007.

Séquence d'impulsions

Dans cette expérience, nous utilisons une impulsion unique standard de 90° . Le délai (d1) de répétition de la séquence d'impulsion est ajusté pour maximiser l'intensité du signal avant le moyennage du signal du prochain FID.



Procédure et analyse

Temps requis : 2 heures

Difficulté : Facile

Échantillon : Cyclohexane, toluène

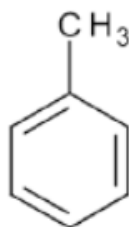
Équipement/matériel :

- picoSpin 45 ou picoSpin 80
- Cyclohexane (C₆H₁₂)
- Toluène (C₇H₈)
- Tetraméthylsilane (TMS) (CH₃)₄Si
- Appareil de distillation simple
 - Flacon à fond rond de 100 ml
 - Flacon Erlenmeyer de 25 ml
 - Condenseur
 - Adaptateur tridirectionnel
 - Adaptateur de vide
 - Pinces (flask ou Keck)
 - Statif, pince de serrage pour statif, anneau métallique de stabilisation
- Thermomètre
- Adaptateur de thermomètre
- Granules pour ébullition
- Progiciel NMR Mnova
- Kit d'accessoires picoSpin :
 - Bouchons de port
 - Adaptateur de port de seringue
 - Ensemble de tubulures de vidange
- Bécher de 25 ml
- Seringues de 1 ml en polypropylène
- Aiguilles de distribution à pointe ronde de jauge 22
- Microtubes 2 et 7 ml

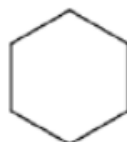
Distillation simple d'un mélange toluène-cyclohexane : picoSpin 45 ou picoSpin 80

Précautions de sécurité

Molécules



Toluène



Cyclohexane

Caractéristiques physiques

| Substance | FW (g/mol) | Quantité | MP (°C) | BP | Densité (g/ml) |
|---|------------|-----------|---------|-------|----------------|
| Toluène | 92,14 | 10 ml | -95 | 111 | 0,8669 |
| Cyclohexane | 84,16 | 10 ml | 6,47 | 80,74 | 0,779 |
| Tetraméthylsilane (TMS) | 88,22 | 3 gouttes | -99 | 26-28 | 0,648 |
| Chloroforme-d (CDCl ₃) avec TMS à 1 % | 120,384 | 1 ml | -64 | 61 | 1,50 |
| Acétone-d ₆ (Ac-d ₆) avec TMS à 1 % ^a | 64,12 | 1 ml | -94 | 56 | 0,872 |

^a Solvants RMN en option

Précautions de sécurité



AVIS Veillez à ce que toutes les personnes qui utilisent ce système lisent au préalable le manuel Site et sécurité.

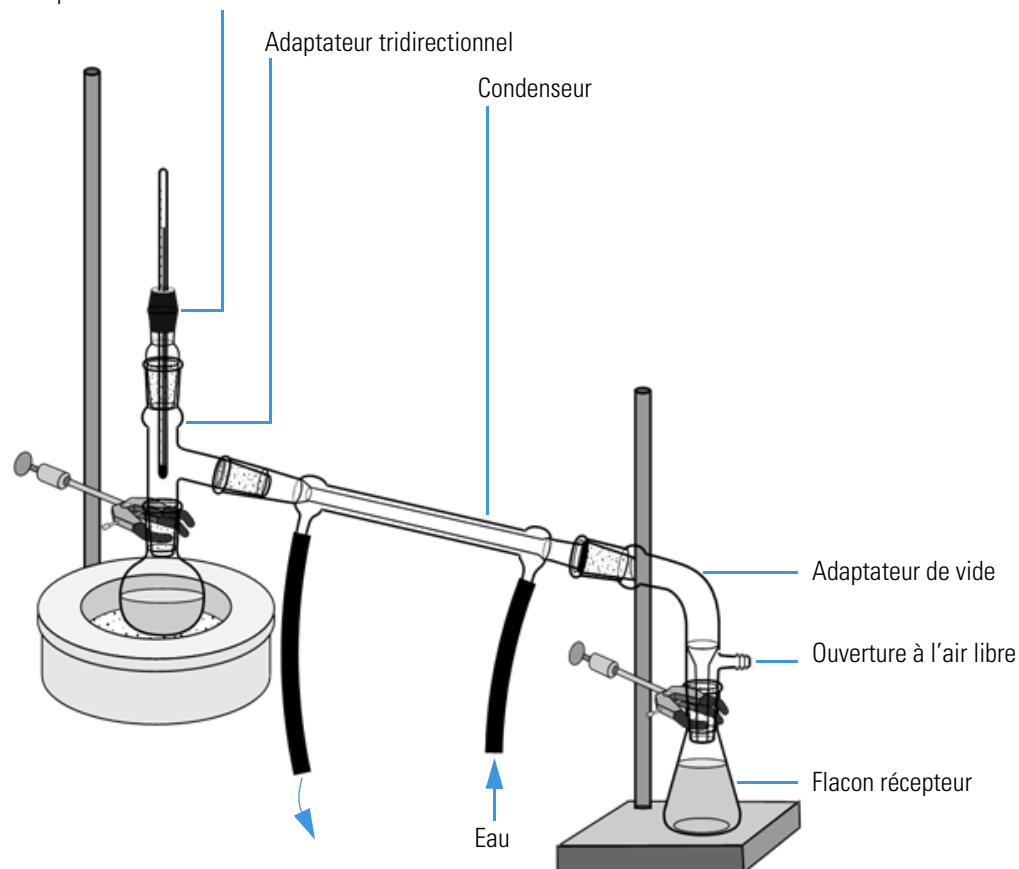
Procédure expérimentale

Procédure de réaction

1. Mettez en place un dispositif de distillation simple.

Appareil de distillation simple

Adaptateur de thermomètre



Utilisez un bain de sable comme source de chaleur.

2. Versez 10 ml de toluène, 10 ml de cyclohexane et un granule pour ébullition dans un flacon à fond rond de 50 ml.
3. Agitez le mélange, prélevez une aliquote de 0,25 ml pour le troisième échantillon, et transférez-la dans un flacon de 2 ml.
4. Placez l'ampoule du thermomètre juste au-dessous de l'épaulement latéral de l'adaptateur tridirectionnel.
5. Refroidissez-le condenseur avec de l'eau.
6. Placez un flacon récepteur à la sortie de l'adaptateur de vide.
7. Placez le flacon dans un becher de 25 ml rempli de glace.

8. Contrôlez le chauffage du flacon à fond rond, en empilant du sable chaud.
Lorsque la distillation commence, les vapeurs augmentent et se condensent sur le verre froid.
9. Contrôlez le taux d'ébullition en enlevant un peu de sable de sorte à ne collecter que 2 gouttes par minute environ dans un flacon receveur.
10. Enregistrez la température dès que les premières gouttes de liquide sont recueillies.
Cette température reflète le point d'ébullition du distillat de cyclohexane.
11. Recueillez le distillat (environ 7 ml) jusqu'à ce que la distillation du cyclohexane s'arrête et que la température observée diminue.
N'effectuez pas de distillation par voie sèche.
12. Éteignez le bain de sable.
13. Préparez les échantillons pour l'analyse par RMN.

Préparation des échantillons

Plusieurs échantillons seront préparés pour l'analyse. Les échantillons peuvent être analysés, de même que les échantillons sans solvant. Les déplacements chimiques du toluène et du cyclohexane étant bien connus avec la RMN ^1H , nous pouvons utiliser leurs signaux comme référence de déplacement chimique interne. Une autre méthode consiste à ajouter un certain nombre de micro-gouttes de TMS (0 ppm) à des échantillons d'essai. Le guide de préparation des échantillons et les spectres présentés concernent les échantillons sans solvant additionnés de TMS.

1^{er} échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, versez environ 0,20 ml de toluène, puis ajoutez quelques microgouttes de TMS. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

2^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, versez environ 0,20 ml de cyclohexane, puis ajoutez quelques microgouttes de TMS. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

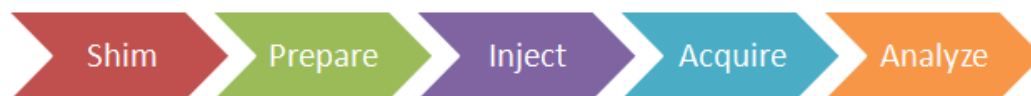
3^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, versez environ 0,20 ml du mélange initial de toluène et de cyclohexane provenant du flacon à fond rond, puis ajoutez quelques microgouttes de TMS. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

4^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, versez environ 0,20 ml de distillat provenant du flacon receveur, puis ajoutez quelques microgouttes de TMS. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

5^e échantillon : Dans un flacon pesé et étiqueté, versez environ 0,20 ml de distillat provenant du flacon à fond rond, puis ajoutez quelques microgouttes de TMS. Fermez le flacon à l'aide d'un bouchon et mettez-le de côté pour l'analyse RMN.

Procédure instrumentale

La procédure générale d'analyse des échantillons au moyen d'un spectromètre de RMN picoSpin est la suivante :



Homogénéisation

Assurez-vous que le spectromètre RMN est prêt à accepter des échantillons et que le champ est homogénéisé.

Préparation

1. Vider la cartouche capillaire de son liquide d'homogénéisation en injectant de l'air avec la seringue.
2. Rincez la cartouche avec 0,1 ml de chloroforme, puis évacuez le solvant en injectant de l'air avec la seringue

Dans votre spectre d'échantillon, un signal faible peut apparaître à 7,24 ppm, dû au chloroforme résiduel ; il peut être utilisé pour décaler le spectre de référence.

3. Mettez en route le script OnePulse selon les paramètres indiqués dans le tableau Script d'impulsion.

Injection

1. À l'aide d'une seringue neuve jetable en polypropylène de 1 ml munie d'une aiguille à pointe ronde de jauge 22 de 1,5 pouce (3,8 cm), aspirez une aliquote de 0,2 ml d'échantillon.
2. Injectez environ la moitié de l'échantillon.

Vérifiez que toutes les bulles d'air ont été évacuées de la cartouche en examinant la tubulure de vidange.

3. Fermez les ports d'entrée et de sortie avec des bouchons en PEEK.

Acquisition

1. Exécutez le script OnePulse en respectant les valeurs fournies dans le tableau de paramètres.
1. Une fois le script OnePulse terminé, préparez la cartouche pour le prochain utilisateur en déplaçant l'échantillon hors de la cartouche selon le protocole suivant : air, solvant, air.

Script d'impulsion : OnePulse

Les paramètres d'acquisition s'appliquent au spectromètre picoSpin 45 et au spectromètre picoSpin 80. Utilisez la fréquence Tx (tx) et la longueur d'impulsion (P1) appropriées à chaque système.

| Paramètre | Valeur |
|--|---|
| fréquence tx (tx) | fréquence de Larmor des protons (MHz) |
| balayages (ns) | 4 |
| durée de l'impulsion (pl) | durée de l'impulsion de 90° spécifique à l'instrument |
| temps d'acquisition (aq) | 750 ms |
| délai de récupération rx (r1) | 500 µs |
| délai (d1) de répétition de la séquence d'imp. T1 (d1) | 6 s |
| largeur de bande (bw) | 4 kHz |
| atténuation post-filtre (pfa) | 10 (11) ^a |
| correction de phase (ph) | 0 degré (ou n'importe quelle valeur) |
| filtre exponentiel (LB) | 0 Hz |
| points max. sur le graphique | 400 |
| durée max. sur le graphique | 250 ms |
| fréq. min. sur le graphique | -200 Hz |
| fréq. max. sur le graphique | +1000 Hz |
| remplissage zéro (zf) | 8192 |
| données align.-moy. | ✓ |
| graphique en temps réel | ✓ |
| moy. JCAMP | ✓ |
| ind. JCAMP | Non vérifiée |

^a Choisissez les valeurs de pfa par défaut de l'instrument

Traitement

Téléchargez les fichiers de spectres expérimentaux JCAMP et ouvrez-les après importation dans Mnova. Le signal de précession libre (FID) fera l'objet d'une transformation automatique de Fourier ; un spectre sera affiché. Pour chaque spectre, appliquez les étapes de traitement suivantes en utilisant les paramètres fournis :

| Fonction | Valeur |
|---|------------------------------------|
| Remplissage zéro (zf) et prédiction linéaire (LP) | 16 k |
| Prédiction avant (FP) | À partir de : → 16 k |
| Prédiction arrière (BP) | À partir de : -2 → 0 |
| Correction de phase (PH) | PH0 : Ajuster manuellement |
| | PH1 : 0 |
| Apodisation | |
| Exponentielle (LB) | 0 Hz |
| Premier point | 0,5 |
| Référence de décalage (CS) | Référencer manuellement |
| Désignation pic (pp) | Sélectionner les pics manuellement |
| Intégration (I) | Sélection automatique |
| Analyse de multiplets (J) | - |

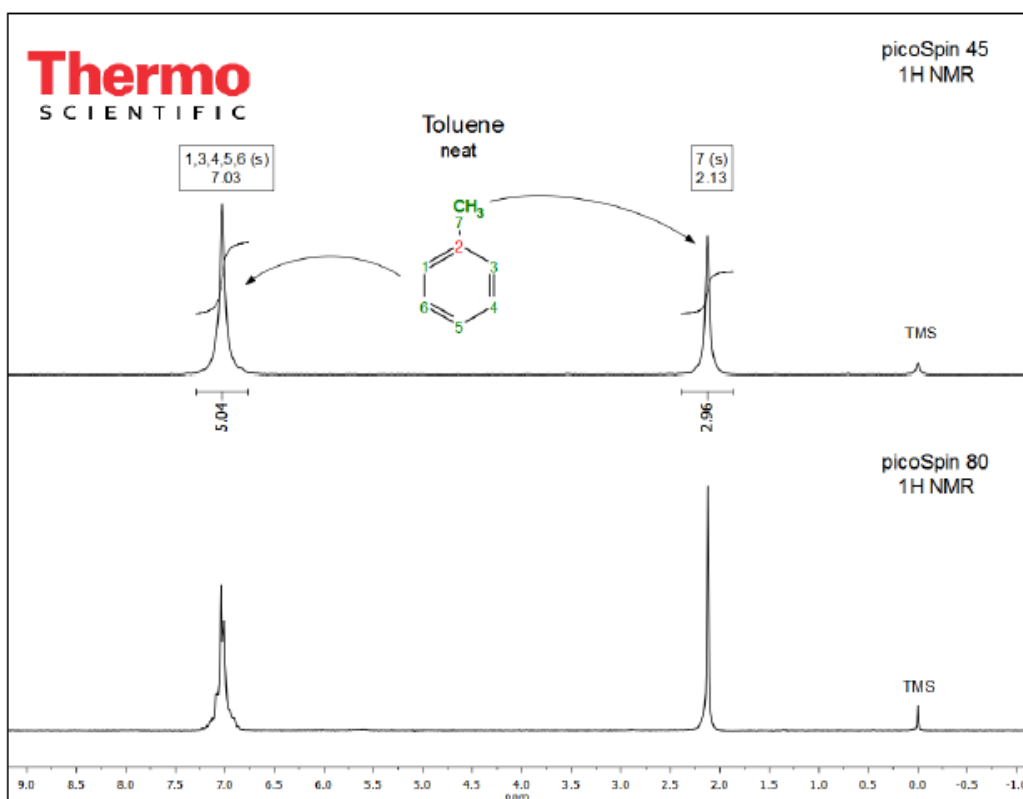
1. Importez chaque fichier de données dans le même espace de travail dans Mnova.
2. Appliquez manuellement la correction de phase ph0 à chaque spectre.
3. Changez manuellement de référence pour chaque spectre en utilisant l'outil TMS de Mnova.
4. Attribuez le signal TMS (0 ppm), le signal de chloroforme résiduel (7,24 ppm), le signal de cyclohexane (1,38 ppm), ou les signaux de toluène (2,09 ou 6,98 ppm).
5. Identifiez et attribuez chaque signal dans le spectre.
6. Intégrez chaque groupe de signaux associé avec le toluène et le cyclohexane, et déterminez les concentrations molaires relatives à chaque constituant du mélange initial, du distillat et du résidu du flacon.
7. Enregistrez le document Mnova, imprimez tous les spectres et collez-les dans votre carnet de laboratoire.

Résultats

Le spectre RMN ^1H à 45 MHz et à 82 MHz du toluène (sans solvant) est présenté à la [Figure 2](#). Le spectre comprend deux signaux : un vers le bas champ centré à 7,00 ppm dû à cinq protons aromatiques (C_6H_5), et un second vers le haut champ à 2,09 ppm résultant de l'excitation du groupe méthyle ($-\text{CH}_3$) fixé au cycle de phényle. Les protons méthyliques ne s'accouplent pas en raison de l'absence de protons voisins. Le couplage spin-spin n'est pas observé chez les protons du cycle aromatique de toluène dans le spectre à 45 MHz ; mais à 82 MHz, de légères différences dans les déplacements chimiques dans la position en ortho (7,04 ppm), en méta (7,08 ppm) et en para (7,01 ppm protons) sont observables ([Figure 3](#)). L'intégration des signaux révèle un rapport de proton attendu de 5:3.

Figure 2

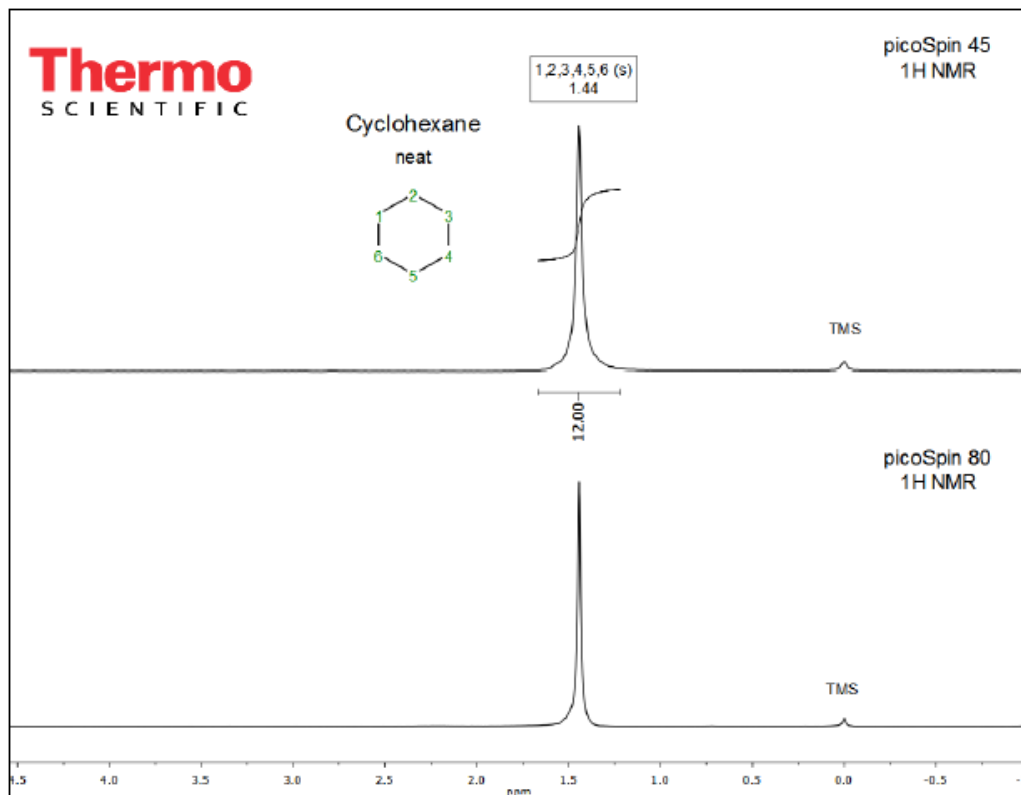
Spectres RMN ^1H complets à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) de cyclohexane (sans solvant) additionné de TMS



La [Figure 3](#) montre le spectre à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) de cyclohexane sans solvant. Le spectre est dominé par une résonance unique due à 12 protons équivalents dans le cyclohexane apparaissant à 1,44 ppm. L'intégration du pic produit une valeur intégrale prévue de 12.

Figure 3

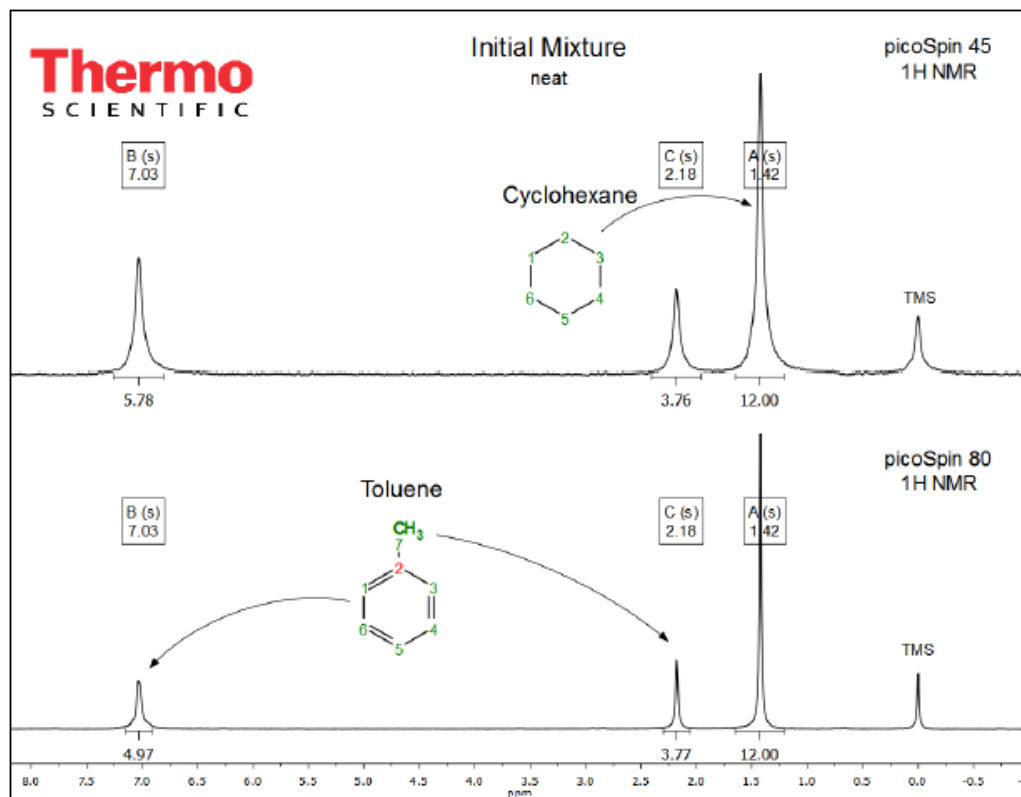
Spectres RMN ^1H complets à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) de cyclohexane (sans solvant) additionné de TMS



Dans la [Figure 4](#), nous apercevons le premier spectre de notre mélange ; il comprend l'analyse NMR ^1H à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) du mélange initial de toluène et de cyclohexane. Les signaux attribuables à chaque espèce sont identifiés dans les spectres. Dans un premier temps, nous avons mesuré des volumes à peu près égaux de ces deux composés. Observons le spectre à 45 MHz ; si nous intégrons les signaux individuels et normalisons le signal de cyclohexane à 12, en raison de ses 12 protons chimiquement équivalents, on obtient un rapport d'intégration de pics de 5.78:3.76:12.00. Si l'échantillon contenait un mélange à parts égales des deux composants, nous pourrions escompter un rapport de 5:3:12. Pour estimer le rapport molaire entre les deux composés, comparez l'intégration du groupe méthyle dans le toluène (3,76 à 2,24 ppm) à l'intégration du signal de cyclohexane (12 à 1,44 ppm) ; le rapport est de 3.76:12. En normalisant ce rapport pour tenir compte des trois protons du groupe méthyle du toluène et des 12 protons du cyclohexane, on obtient un rapport de 1,25:1 – ce qui nous donne un rapport molaire de 55 % de toluène sur 45 % de cyclohexane, très proche du rapport 50:50 prévu. Nous pouvons appliquer la même approche en utilisant le signal aromatique, mais sa valeur d'intégration relative doit être normalisée pour tenir compte des 5 protons contenus dans le signal. Le spectre à 82 MHz peut être évalué de la même manière.

Figure 4

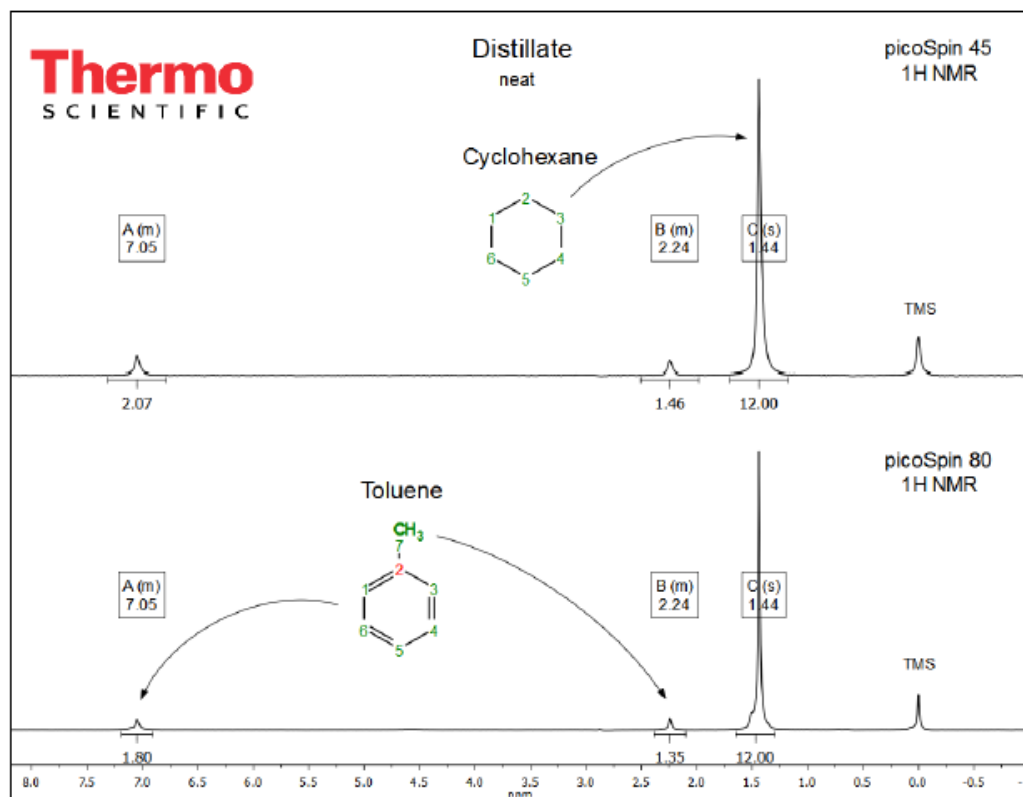
Spectres RMN ^1H complets à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) du mélange de distillation initial additionné de TMS



Le spectre RMN du distillat est illustré à la [Figure 5](#). Le signal de cyclohexane, qui est le plus grand signal, est facilement identifiable à 1,44 ppm. Qualitativement, les signaux de toluène semblent considérablement plus petits par rapport à la taille qu'ils occupent dans le spectre du mélange initial. Toutefois, une mesure quantitative fournit une meilleure estimation du rapport molaire des composants dans le distillat. En appliquant la même méthode, on compare le rapport relatif du signal du proton de méthyle dans le toluène au signal du cyclohexane ; on obtient un rapport de 1.46:12. En effectuant une normalisation qui tient compte du nombre de protons de chaque signal, on obtient un rapport normalisé de 0.49:1 pour le spectre de 45 MHz. Le rapport molaire approximatif est donc de 33 % de toluène sur 67 % de cyclohexane. Visuellement, l'espèce mineure semble pourtant être en quantité inférieure aux 33 % calculés. Rappelons cependant qu'il existe 12 protons émettant les signaux de cyclohexane, et seulement 3 dans le signal du groupe de méthyle, ce qui rend difficile toute normalisation visuelle de ces différences.

Figure 5

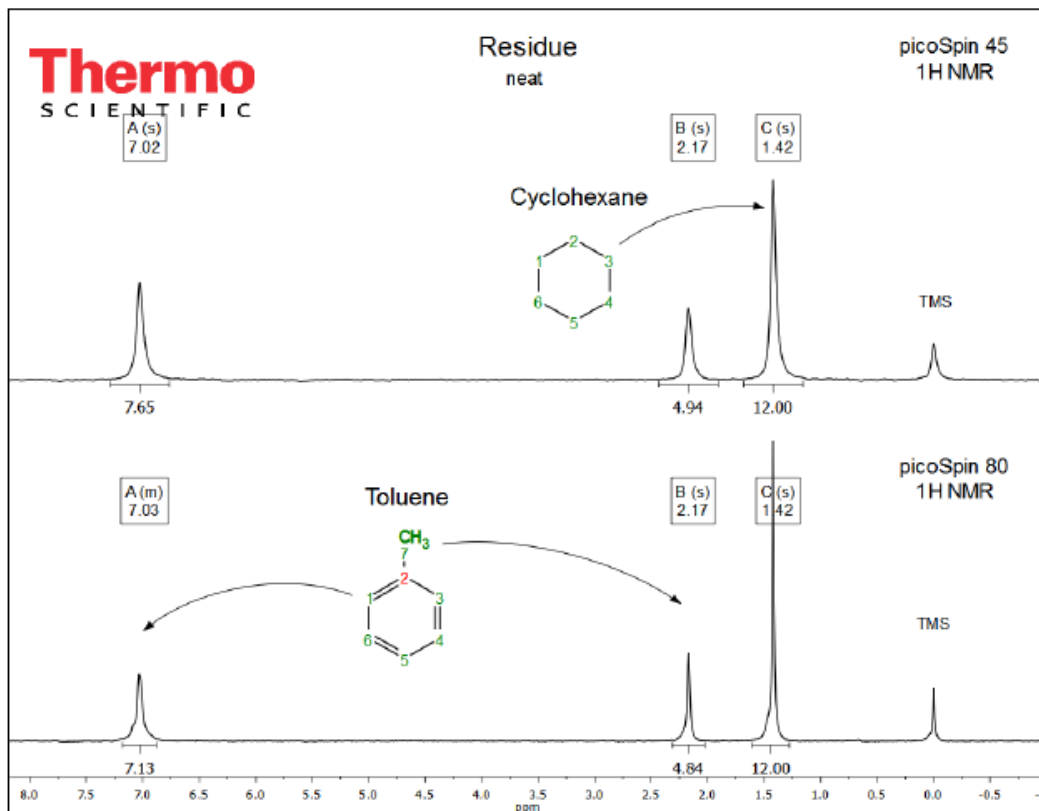
Spectres RMN ^1H empilés complets à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) de distillat additionné de TMS



Enfin, nous évaluons le résidu du flacon ; son spectre est illustré à la [Figure 6](#). Le spectre présenté ici est très similaires à celui des figures 4 et 5 ; les signaux attribués au toluène (7,00 ppm et 2,38 ppm) et au cyclohexane (1,44 ppm) sont facilement identifiables.

Figure 6

Spectres RMN ^1H empilés complets à 45 MHz (spectre supérieur) et à 82 MHz (spectre inférieur) de distillat additionné de TMS



Conclusions

La distillation simple est efficace pour traiter des mélanges dont les composants ont une différence de point d'ébullition d'environ 75 °C; les points d'ébullition de notre échantillon sont de 88 °C et de 111 °C pour le cyclohexane et le toluène, respectivement. En raison des valeurs des points d'ébullition rapprochées, la distillation simple est moins efficace pour séparer les deux composants ; une plus forte concentration de toluène est attendue dans la phase vapeur condensant le toluène et le cyclohexane. L'analyse quantitative du résidu dans le spectre à 45 MHz fournit un rapport molaire normalisé de 1.65:1, correspondant à 62 % de toluène sur 38 % de cyclohexane.

Informations de commande

Pour commander un exemplaire de ce plan de leçon provenant de l'ensemble *Spectroscopie RMN picoSpin : plans de Travaux Pratiques*, référez-vous au document de commande :
« LP52593_E 05/14M picoSpin n° 5 – Distillation simple d'un mélange toluène-cyclohexane »

Pour obtenir une assistance technique aux États-Unis, contactez :

Thermo Fisher Scientific
5225 Verona Road
Madison, WI 53711-4495 États-Unis
Téléphone : +1 800 532 4752
E-mail : us.techsupport.analyze@thermofisher.com

Pour obtenir une assistance technique internationale, contactez :

Thermo Fisher Scientific
Téléphone : +1 608 273 5017
E-mail : support.madison@thermofisher.com

Remarque Veuillez noter le numéro de série de votre instrument. Il vous sera demandé lorsque vous prendrez contact avec nous.