

LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 22, 2021

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Réactions acido-basiques
- Solubilité et miscibilité
- Interactions de Van der Waals
- CCM

Introduction

En chimie organique, certaines synthèses se font dans des solvants, certaines donnent plusieurs produits, elles peuvent faire intervenir des réactions équilibrées qui laissent des réactifs dans le milieu ... A la fin de cette synthèse, on veut obtenir un produit d'intérêt qu'il faut donc isoler du mélange (appelé brut réactionnel), et on veut qu'il soit pur.

Aujourd'hui, nous allons jouer le rôle de chimistes qui répondent à une commande : un client veut un conservateur alimentaire, l'acide benzoïque. La réaction est faite, et on veut récupérer l'acide benzoïque du brut réactionnel. **Sur diapo : réaction de Cannizzaro.**

On part donc du brut réactionnel et il faut isoler l'acide de l'autre produit (alcool benzylique) et du potentiel résidu de réactif. Il faut ensuite s'assurer que l'on donne uniquement de l'acide benzoïque au client, qui ne serait pas content de manger autre chose...

OU : intro avec l'exemple des pâtes.

1 Séparations

Sur diapo, photo du brut réactionnel avec ce qu'on a dedans. Si on veut l'acide benzoïque, il faut le séparer du mélange dans un premier temps. On va profiter d'une propriété : l'ion benzoate est plus soluble dans l'eau qu'en phase organique, contrairement à l'alcool benzylique.

1.1 Extraction liquide-liquide

Lorsqu'une espèce chimique est plus soluble dans un solvant qu'un autre, on peut réaliser une extraction liquide-liquide.

Sur diapo, principe d'une extraction liquide-liquide et le mode opératoire, avec dans l'expérience ce qu'on a et ce qu'on sépare

Dans le cas de notre protocole, on veut récupérer la phase aqueuse dans laquelle se situe le benzoate.

Remarque 1 : la phase en bas de l'ampoule est la plus dense ; ce n'est pas forcément la phase aqueuse.

Remarque 2 : les deux solvants doivent être non miscibles, sinon on ne peut pas les séparer.

Manip : faire le 4ème lavage de la phase aqueuse qu'on va filtrer ensuite

On a récupéré une phase aqueuse de benzoate. Afin de récupérer l'acide benzoïque, il reste deux étapes : transformer le benzoate et séparer le solide (acide benzoïque) de l'eau.

1.2 Séparation solide-liquide

Lorsqu'un solide est non (ou peu) soluble dans un solvant, on peut réaliser une filtration : on sépare le solide du liquide.

Sur diapo, principe d'une filtration.

Le souci ici c'est que le benzoate est soluble dans l'eau, on n'a pas de solide. Donc dans le cadre de l'expérience, il faut acidifier le milieu, pour obtenir l'acide benzoïque (acide conjugué du benzoate) qui lui va précipiter, et on pourra le séparer.

Sur diapo : phase aqueuse acidifiée, un précipité blanc est apparu

On peut maintenant filtrer la solution pour récupérer l'acide benzoïque sans eau (en pratique, on réalise un essorage car on récupère le solide et pas le filtrat, mais le terme n'est pas exigible au lycée)

Manip : faire la filtration

Après filtration, on obtient un solide blanc dans l'entonnoir büchner : c'est l'acide benzoïque. Photo sur diapo du solide obtenu, et je l'ai montré à la classe

Remarques:

1. Ici, on a récupéré le solide, donc en toute rigueur, on devrait parler d'essorage. On dit filtration lorsqu'on récupère le filtrat.
2. Le fait d'acidifier est propre à cette expérience. Dans le cas général, il peut très bien y avoir nécessité de filtrer sans acidifier !

Transition : On pourrait se demander si le travail est fini. On a récupéré un solide blanc, d'accord, mais qu'est ce qui nous dit que c'est bien l'acide benzoïque pur ? On va le vérifier, et c'est ce qu'on appelle l'étape de contrôle de pureté.

2 Contrôles de pureté

2.1 Point de fusion

La valeur de la température de fusion d'un solide pur est tabulée. Si le solide que l'on a isolé ne fond pas à cette température, c'est qu'il n'est pas pur : il reste peut être du solvant, ou des impuretés (autres produits, réactif,...). Pour mesurer cette température, on utilise un banc Kofler.

Manip : prise en direct du point de fusion, comparer à la valeur attendue de 122°C. Commenter en fonction (incertitudes du banc, explication d'une température plus haut/faible)

Le banc est précis à 2 degrés : a priori, si on est dans cette plage, on a sans doute majoritairement de l'acide benzoïque, mais il faut s'en assurer : on va donc chercher une méthode un peu plus quantitative pour analyser la pureté du solide.

2.2 Chromatographie sur couche mince

(La CCM aura déjà été vue pour comparer la composition de deux espèces, comme pour déterminer les colorants présents dans une espèce)

On peut utiliser la CCM pour contrôler la pureté d'un produit : il suffit de le comparer aux potentielles impuretés sur la ligne de dépôt.

Sur diapo, schémas de l'expérience, avec résultat théorique de CCM fait sur chemix, photo de la CCM réalisée en préparation.

Le solide a cristallisé en renfermant des impuretés, il va falloir les retirer. Il faut donc travailler pour purifier le produit, car il reste des résidus indésirables. C'est ce que l'on va étudier en dernière partie.

3 Purification

Pour purifier un solide, on utilise la technique de recristallisation. **Sur diapo**, schémas du montage dans le cas général, explication à l'oral du principe, puis appliqué à l'expérience pour illustrer.

On chauffe donc à reflux pour atteindre le maximum de solubilité, utiliser le moins de solvant possible et donc perdre le moins de solide à froid (on suppose que la solubilité est une fonction croissante de T, ce qui est quasiment toujours vrai). Lorsqu'on laisse refroidir (à l'air libre !), le solide précipite seul, puisque les impuretés ont été libérées et restent solubles.

Conditions pour choisir le solvant:

- Solide très soluble à chaud, peu soluble à froid
- $T_{fus}(solide) > T_{eb}(solvant)$
- Pas de réaction chimique

Conclusion

Ouverture vers d'autres procédés de séparation/purification/contrôle de pureté ou bien vers un procédé industriel et la notion de rendement.

Remarques, questions

- Différence extraction liquide-liquide et lavage ?
- CCM : la tâche était trop haute, il faut faire quoi ? Augmenter le caractère apolaire de l'éluant.
- Différence entre ampoule de coulée et ampoule d'addition isobare ? Non
- Pourquoi $T_{fus}(solide) > T_{eb}(solvant)$? Sinon on risque d'avoir un mélange d'espèces miscibles, et on perd l'intérêt de la recristallisation.
- Qu'est ce qu'une émulsion ? Des gouttes d'une phase dans l'autre. Comment on s'en sort si ça arrive ? Soit agiter avec une baguette en verre, soit attendre, soit tout verser dans un grand cristalliseur.
- Donner un exemple de phase organique plus dense que la phase aqueuse. Dichlorométhane CH_2Cl_2 . Ce qui fait qu'une phase est lourde ou pas : les éléments plus ou moins lourds). Donc donner un solvant avec un élément plus lourd que O ...
- Au banc Kofler, qu'est qui fait que la température de fusion est plus haute? Plus basse? Plus haute : il reste du solvant, donc on doit apporter de l'énergie pour l'évaporer, cette énergie n'est pas utilisée pour faire fondre le produit, donc la température de fusion est réhaussée. Plus basse : composition binaire produit-impureté qui abaisse la température de fusion.
- Peut-on refroidir dans un bain glacé de suite après la solubilisation à chaud lors de la recristallisation? Non, sinon les cristaux vont mal croître, risquent de renfermer les impuretés, et on risque des chocs thermiques et de casser la verrerie.
- Comment séparer des gaz? On augmente la pression pour les rendre liquides, et on distille.
- Autres méthodes pour voir la pureté ? Spectro IR et RMN. Pour caractériser un aldéhyde, on peut aussi citer la liqueur de Fehling, qui est un oxydant et réagit sur l'aldéhyde, pour former un acide carboxylique et un précipité Cu_2O rouge. On peut aussi citer l'expérience de miroir d'argent qui est parfois faite en prépa (miroir de Tollens), cette fois ce sont les ions Ag^+ qui oxydent l'aldéhyde et forment $Ag(s)$ sur les parois du tube à essai.

Manipulations

Réaction de Cannizzaro : voir protocole de TP (Protocole_Cannizzaro.pdf)

- A la fin du reflux, après avoir ajouté de l'eau et homogénéisé, séparer en deux le brut réactionnel : une moitié pour les manips en préparation et une autre pour les manips en direct.
- Pour la CCM : utiliser un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane 4/6, et le solvant acétate d'éthyle pour dissoudre le solide pour le dépôt. Bien diluer pour éviter d'avoir de grosses tâches moches.

Bibliographie

- Techniques expérimentales en chimie, Dunod
- Physique chimie enseignement de spécialité, Première générale, Nathan
- Fiches expérimentales STL récupérées sur le site :
<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/course/view.php?id=46§ion=2>.
C'est tiré du livre Chimie et développement durable, 1ere STL 2019, séquence 2. Les fiches sont téléchargeables sur le site.
- Wikipedia pour les miroirs de Tollens et la liqueur de Fehling