

LC 1 : Séparations, purification, contrôle de pureté

Niveau : Lycée (1^{ère} STL-SPCL)

Prérequis : CCM, montage à reflux, caractéristique physique d'une espèce chimique (température de fusion, solubilité...), calcul de rendement, représentation des molécules, groupes caractéristiques et nomenclature.

[1] Thomas BARILERO, Aurélie DELEUZE et Matthieu ÉMOND. Travaux pratiques de chimie tout prêts. Éditions rue d'Ulm, 2009.

[2] Anne-Sophie BERNARD et al. Techniques expérimentales en chimie. Dunod, 2018.

[3] Mireille BLANCHARD-DESCE et al. Chimie organique expérimentale. Hermann, 1987.

[4] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.

[5] Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. 100 manipulations de chimie. Bréal, 2002.

[6] Mathieu RUFFENACH, Thierry CARIAT, Valérie MORA et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Bordas, 2012.

1^{ère} générale

B) Synthèses d'espèces chimiques organiques

Étapes d'un protocole.	Identifier, dans un protocole, les étapes de transformation des réactifs, d'isolement, de purification et d'analyse (identification, pureté) du produit synthétisé. Justifier, à partir des propriétés physico-chimiques des réactifs et produits, le choix de méthodes d'isolement, de purification ou d'analyse.
Rendement d'une synthèse.	Déterminer, à partir d'un protocole et de données expérimentales, le rendement d'une synthèse. Schématiser des dispositifs expérimentaux des étapes d'une synthèse et les légender. <i>Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique organique.</i>

Activ
Accéd.

1ère STL-SPC L (nouveau programme)

Synthèses chimiques

Cette partie aborde les principales techniques de synthèse, de séparation et de purification, avec les contrôles de pureté associés. Les réactions de la chimie organique mises en jeu sont supposées totales et sont classées par type. La notion de réactif limitant est réinvestie pour déterminer le rendement d'une synthèse à partir des masses ou des volumes de réactifs. La notion d'hydrogène labile est introduite en lien avec la notion de couple acide-base vue dans l'enseignement de spécialité de physique-chimie et mathématiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	<ul style="list-style-type: none"> - Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné. - Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever les réactifs pour une synthèse. ▪ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.

© Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse > www.education.gouv.fr

BO LE BULLETIN
OFFICIEL
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

Extraction, séparation et purification.	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées.
Distillation simple et recristallisation.	<ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe d'une distillation simple. - Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé. <p>Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.</p>
Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).	<ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince. - Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM). <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus. ▪ Mesurer une température de fusion.
Rendement.	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le

Index :

I- Séparation	4
1- Extraction liquide-liquide	4
2) Traitement des deux phases.....	6
II- Identification et contrôle de pureté.....	8
1) La chromatographie sur couche mince	8
2) Contrôle de pureté du solide : température de fusion.....	9
3) Cas du liquide : Mesure de l'indice de réfraction	9
III- Purification	10
1) Purification des solides.....	10
2) Purification des liquides	10
Conclusion :	11

Intro : On va s'intéresser Au cours de cette leçon au composé chimique suivant, le benzaldéhyde. Montrer la fonction aldéhyde.

Il est utilisé comme arôme ou même en parfumerie, en effet vous pouvez sentir dans la salle cette odeur d'amande qui lui est caractéristique.

Cependant le benzaldéhyde laissé à l'air libre est oxydé par le dioxygène de l'air en acide benzoïque. J'ai ici une coupelle de benzaldéhyde que j'ai laissé à l'air libre.

Nous nous plaçons en temps qu'expérimentateur et nous allons tacher de séparer le benzaldéhyde de l'acide benzoïque, puis de purifier le produit d'intérêt.

Par ailleurs il se trouve que l'acide benzoïque est un composé chimique intéressant notamment utilisé comme conservateur alimentaire, on va donc séparer les deux produits et purifier les deux produits.

Avant de mieux mettre en évidence cette séparation, de l'acide benzoïque a été rajouté artificiellement au benzaldéhyde. Présenter le mélange acide benzoïque / benzaldéhyde

Diapo : Mélange d'intérêt.

Bien entendu nous étudierons le benzaldéhyde dans la coupelle, afin de prouver qu'il s'est bien formé de l'acide benzoïque.

Rq:

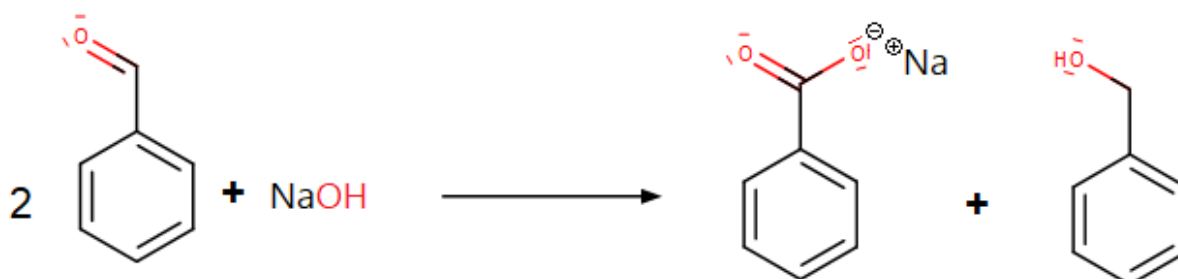
- Oxydation aldéhyde en acide benzoïque ; d.o(Carbone du benzaldéhyde)=4-3=+1

& d.o(acide benzoïque)=4-1=+III)

Rappel : Alcool primaire => Aldéhyde => acide benzoïque

Alcool secondaire => Cétone

Rappel : Dismutation de Cannizzaro (Alcool + Acide benzoïque)



(Mécanisme de Cannizzaro : don d'hydrure H^- ! On a une dismutation car un aldéhyde s'oxyde en acide carboxylique et se réduit en alcool.) [5] p.111 [1] p.161 et [3] p.301

On va dans un premier temps étudier la séparation des deux espèces.

I- Séparation

Toujours sur le **diapo mélange d'intérêt**, les composés sont donc tout deux présents dans une phase organique. Comment allons nous les séparer ?

Pour cela on fait appel à une première technique de séparation : Il s'agit d'utiliser un deuxième solvant qui nous permettra de séparer les deux produits.

Cette technique est appelée :

1- Extraction liquide-liquide

Comment choisir le deuxième solvant qui va nous permettre de séparer les deux produits ?

Pour cela étudions la solubilité de ces deux composés dans l'éther et dans l'eau.

DIAPO

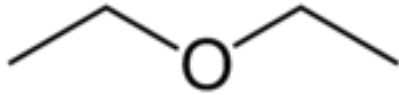
Les deux composés sont solubles dans l'éther, c'est ce qu'on voit sur ce tableau.

Intéressons nous tout d'abord aux deux premières colonnes, une première idée pourrait être d'utiliser de l'eau, mais en fait on ne séparerait pas les espèces, les deux étant solubles dans l'éther.

On voit que cependant que si on s'intéresse à la base conjuguée de l'acide benzoïque, notion que l'on abordera dans une autre leçon, **TERMINALE**, celle-ci est insoluble dans l'éther et très soluble dans l'eau, elle a exactement la solubilité inverse du benzaldéhyde dans les deux solvants. Et c'est cela qui va nous permettre d'extraire le produit d'intérêt.

Solution : Transformer d'acide benzoïque en ion benzoate et séparer les deux espèces en utilisant de l'eau.

Rq: éther diéthylique (moment dipolaire = 1,098 D)



Eau (moment dipolaire = 1.855 D)

Molécules organiques (cycle benzène, apolaire), donc molécule pas très polaire, donc davantage soluble dans un solvant organique.

Cependant le fait que l'acide carboxylique soit moyennement polaire (par rapport à l'aldéhyde) et qu'il puisse faire une liaison hydrogène le rend quand même plus soluble dans l'eau que l'aldéhyde.

Avant de réaliser cette extraction donnons une définition de cette technique que l'on vient d'introduire

L'extraction liquide-liquide permet de transférer sélectivement des espèces présentes dans un solvant initial vers un autre solvant, non miscible au premier, dans lequel elles sont plus solubles.

[4]p 499

Diapo : Extraction liquide-liquide

Nous allons donc réaliser une extraction liquide-liquide.

Une chose à laquelle nous n'avons pas répondu, c'est comment transformer l'acide benzoïque en ion benzoate, pour cela nous allons utiliser de l'hydrogénocarbonate de sodium (base faible) qui va réagir sur l'acide benzoïque et le transformer en ion benzoate.

Ecrire l'équation au tableau $\text{PhCOOH} + \text{HCO}_3^- = \text{PhCOO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- Rq: $\text{CO}_2(\text{aq})$ en réalité, étant donné qu'il est en équilibre avec sa phase aqueuse, il y a un dégagement gazeux.
- Rq : Je n'ai pas mis les états, la réaction a probablement lieu en phase aqueuse sur les quelques molécules d'acide benzoïque qui s'y trouvent dissoutes $K_s = 0,02$. Du fait de leur consommation par la réaction acide-base l'acide bz passe progressivement de la phase orga à la phase aqueuse
- Rq: On choisit une base faible pq sinon base forte peut déclencher réaction de Cannizzaro ... OH^-)

$\text{pK}_a(\text{CO}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{pK}_a(\text{PhCOOH}/\text{PhCOO}^-) = 4,2$

$K = 10^{6,4-4,2}$ La réaction est donc favorable mais non totale :



Cependant CO_2 est éliminé par dégazage et donc l'équilibre est déplacé vers la droite (Loi de Le Chatelier)

- $\text{CO}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}$ c'est $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, l'acide carbonique, un diacide.

Cette opération est réalisée dans une ampoule à décanter : on verse donc le mélange à séparer et la phase aqueuse contenant l'hydrogénocarbonate puis on agite.

Du fait de la présence de $\text{CO}_2(\text{g})$ il faut évacuer l'air progressivement. Cette étape doit toujours être réalisée mais ici on comprend bien sa nécessité

Expérience :

- Placer le mélange dans une ampoule à décanter, ajouter 20mL d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% (Eprouvette + entonnoir)
- Réaliser une fois le geste, agitation/ dégazage, le refaire quelques fois...
- Puis dire on laisse décanter (**Avoir une autre ampoule qui décanter depuis longtemps à moins que ce soit rapide**)
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 100mL (en évitant de mettre de la phase organique)
- Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer de 100mL ou laisser dans l'ampoule à décanter en disant qu'on en aura besoin encore dedans ..

La phase en dessous est la plus dense. Ici l'eau a une densité de 1 et le diéthyléther a une densité de $0,714 < 1$ = densité de l'eau donc la phase aqueuse est en dessous.

Dire : On souhaite tout d'abord récupérer la phase aqueuse, on va donc la verser dans un erlenmeyer **en faisant attention à ne pas mettre de phase organique.**

Transition : On a pu séparer les deux produits d'intérêt, cependant ils sont tout deux mélangés à du solvant. Votons comment traiter les deux phases. Phase orga toujours dans l'ampoule mais on va voir pourquoi...

2) Traitement des deux phases

a) Phase organique :

Diapo : Traitement de la phase organique

Dans la phase organique encore dans l'ampoule on a ...

1. On supprime les traces d'ions benzoate et d'hydrogénocarbonates qui sont solubles dans l'eau

On va donc tout d'abord laver avec de l'eau la phase orga laissée dans l'ampoule afin d'y supprimer les éventuelles restes d'ions benzoates et d'hydrogénocarbonate.

On laisse décanter et on récupère la phase orga. Cette fois-ci on fait attention à bien enlever toute la phase aqueuse.

Commencer mais ne pas le finir juste rajouter l'eau et secouer.

Avoir une phase orga déjà prête pour la suite !!

2. On supprime l'eau, en faisant sécher

Exp : Ajouter dans l'erenmeyer **déjà prêt** et contenant la phase orga du sulfate de magnésium anhydre. Puis filtrer sur papier filtre lorsque le solide bouge au fond (en faisant tourner l'erenmeyer).

On récupère la phase liquide: filtrer sur papier filtre !

Séchage de la phase orga en ajoutant un agent desséchant (sulfate de magnésium anhydre), l'objectif est de supprimer toute trace d'eau (revenir sur le terme anhydre !!) L'eau n'est plus en solution lorsqu'il y a du solide non aggloméré.

3. Il faut ensuite éliminer le solvant

Évaporer le solvant grâce à un évaporateur rotatif. DIAPO : Evaporateur rotatif

L'étape est longue on ne le réalisera pas devant vous.

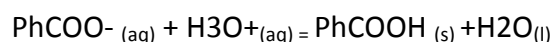
Aller dans le bouquin d'Anne-Sophie afin de se rafraîchir les idées à ce propos

b) Traitement de la Phase aqueuse :

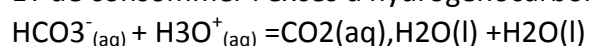
Diapo : Traitement de la phase aqueuse

Voilà ce qu'on a dans la phase aqueuse. Déjà nous n'avons pas le produit d'intérêt sous la forme solide ...

Comme on l'a vu en introduction, l'acide benzoïque est peu soluble en phase aqueuse, on va faire la transformation inverse, on va retransformer l'ion benzoate en acide benzoïque et pour cela on va utiliser de l'acide sulfurique (acide fort) son rôle est d'une part de transformer l'ion benzoate en acide benzoïque, qui va précipiter (j'écris (s))



ET de consommer l'excès d'hydrogénocarbonate:



L'acide benzoïque étant désormais solide : on doit faire une **extraction solide-liquide**

Expérience : On reprend l'erenmeyer où on avait mis la phase aqueuse

- Acidifier avec 10 mL d'acide sulfurique à 1 mol/L (précipitation)
- Vérifier au papier pH que le pH est bien acide, pK_A(couple ac bz/ion bzoate =4,2) (à voir ...)
- Essorage sur Büchner, on lave avec de l'eau pour enlever toutes les traces
~Slide Büchner
- En préparation : passage à l'étuve (éliminer l'eau) 110°C
~Slide Büchner :Téb eau et acide benzoïque

On obtient après passage à l'étuve l'acide benzoïque.

Diapo : Techniques de séparation

Faire un petit récapitulatif. Ce qu'il faut retenir ! En fait il faut retenir deux techniques expérimentales qu'on a mises en avant à travers ce protocole. Omettons les étapes liées aux réactions chimiques qui ont peu d'importance ... On a joué de qq étapes de réactions chimiques pour faire passer l'acide benzoïque en phase aqueuse sous forme de précipité, mais la n'est pas le corps de la leçon.

Ce qu'on a mis en avant c'est des techniques expérimentales :

- Première colonne : Benzaldéhyde en phase organique, on a donc fait une extraction liquide-liquide pour éliminer les impuretés ; puis on a séché la phase orga pour éliminer l'eau puis on a fait une distillation simple via évaporateur rotatif pour éliminer l'éther
- Deuxième colonne : Illustre ce qu'on a fait à partir du traitement de la phase aqueuse, j'omet toutes les réactions que l'on a faites en amont. Point de départ : lorsqu'on avait de l'acide benzoïque qui avait précipité dans la phase aqueuse. On a fait un essorage sur Buchner, on a lavé le solide, puis séchage (Buchner + étuve). Ici on a voulu récupérer le solide mais parfois le solide sera l'impureté et cette méthode permettra de récupérer la phase liquide on parlera de filtration Buchner.

Transition : Une fois les deux produits séparés, on veut d'une part s'assurer que ceux sont les produits que l'on souhaitait (Ici on s'en doute vu que nous sommes partis des produits, mais pour une synthèse cela est pertinent)

Et d'autre part on veut étudier la pureté des produits obtenus (ac bz et bzldyde)

II- Identification et contrôle de pureté

1) La chromatographie sur couche mince

[2]fiche 23

Le principe a déjà été vu sur d'autres synthèses (début d'année)

Technique permettant de séparer les espèces chimiques d'un mélange afin de repérer la présence du composé d'intérêt (et d'éventuelles impuretés). La migration des espèces sur la plaque de silice dépend de l'affinité entre ces espèces et la silice, entre ces espèces et l'éluant, et entre l'éluant et la silice.

~Slide : présentation du dispositif

Pour vérifier qu'on a bien les espèces voulues, on va déposer :

- Acide benzoïque exp, Acide benzoïque commercial (1 pointe de spatule du solide + qq gouttes d'acétone); Benzaldéhyde exp, benzaldéhyde commercial, benzaldéhyde laissé à l'air libre (1 ou 2 gouttes + Qq gouttes d'acétone)

Et on utilisera comme éluant un mélange 66,6/33,3 de cyclohexane et d'acétate d'éthyle.

Expérience 3 : Réalisation des CCM

[2] fiche 22

- 1^{ère} plaque de silice : Benzaldéhyde, alcool benzylique pur, alcool benzylique exp.
- 2^{ème} plaque de silice : Benzaldéhyde, acide benzoïque pur, acide benzoïque exp.

Et dans les deux cas on utilisera comme éluant un mélange 75/25 de cyclohexane et d'acétate d'éthyle.

Rapports frontaux !

Cette CCM va nous permettre de conclure :

-que l'on a bien séparé le benzaldéhyde et l'acide benzoïque, il n'y a pas de traces de l'un dans l'autre

-Et que en effet le benzaldéhyde laissé à l'air libre c'était oxydé en acide benzoïque d'où la nécessité de les séparer.

Cette technique s'adapte aux solides et aux liquides

Cependant ce n'est pas à proprement parler un contrôle de pureté : elle indique la nécessité ou non d'en réaliser un, en permettant de voir s'il reste des réactifs par exemple. Il ne reste pas de réactif.

Contrôlons la pureté du solide et du liquide obtenus par d'autres techniques

2) Contrôle de pureté du solide : température de fusion

~Slide : Banc Köfler [2] fiche 23

Expliquer le principe du banc Köfler, le fait qu'il ait besoin d'être étalonné, que nous l'ayons fait en préparation.

Expérience 4 : Mesure de T_{fus} de l'acide benzoïque

- Si $T_{\text{fus}}^{\text{exp}} < T_{\text{fus}}^{\text{tab}} \rightarrow$ produit impure
- Si $T_{\text{fus}}^{\text{exp}} > T_{\text{fus}}^{\text{tab}} \rightarrow$ présence d'eau qui en s'évaporant perturbe l'équilibre thermique du banc

$$T_{\text{fus}}^{\text{tab}} = 122,3 \text{ °C} \quad T_{\text{fus}}^{\text{exp}} = ?$$

Conclure sur la pureté de l'acide benzoïque.

3) Cas du liquide : Mesure de l'indice de réfraction

~Slide : Réfractomètre [2] fiche 23

Réfractomètre sur la paillasse.

Il faut allumer l'appareil, déposer une goutte du composé à étudier sur le prisme fixe, refermer le prisme mobile, regarder à l'oculaire et utiliser les mollettes jusqu'à voir la demi-pénombre. Relever sur le réglet la valeur de l'indice de diffraction.

Expérience 5 : Mesure de l'indice de réfraction (en préparation) et donner seulement la valeur trouvée.

$$l_{\text{refraction}}^{\text{tab}} = 1,5384$$

Transition : On a vu que les produits obtenus n'étaient pas toujours aussi purs que ce que nous le souhaiterions : c'est ce que révèle le contrôle de purification, on cherche donc à

améliorer cela. Si par exemple les techniques de séparation que nous avons réalisées ont mal été réalisées.

Dans le cas d'une synthèse, cela est encore plus parlant, si nous avons synthétisé l'acide benzoïque et qu'il restait des impuretés détectées par le contrôle de purification nous aurions besoin de le purifier.

III- Purification

1) Purification des solides

[6]p494-590

Acide benzoïque peut contenir des impuretés qu'il aurait enfermées en cristallisant.

Pour purifier les solides on utilise la **recristallisation** => **Technique fondée sur la différence de solubilité du produit d'intérêt et des impuretés à chaud et à froid.**

	Produit d'intérêt	Impuretés
Solubilité à chaud	soluble	Soluble
Solubilité à froid	peu soluble	Soluble

~Slide Schéma recristallisation

Expérience 6 : Recristallisation de l'acide benzoïque : devant le jury si il y a le tps, du moins la lancer, si la première T_{fus} n'est pas ouf pour l'acide benzoïque, il peut être très pertinent de montrer la T_{fus} du produit recristallisé qui justifie alors les techniques de contrôle de pureté !

- Montage à reflux avec ampoule de coulée rempli de solvant (eau)
- Mettre le solide dans le ballon et le couvrir à peine avec le solvant.
- Mettre à ébullition et ajouter le solvant petit-à-petit jusqu'à solubilisation
- mettre l'ampoule dans un bain glacé et si les cristaux n'apparaissent pas, gratter avec une tige en fer.
- En préparation on a extrait et séché à l'étuve le produit recristallisé

Expérience 7 : Mesure de T_{fus}

$$T_{fus}^{exp} = ? \quad T_{fus}^{tab} = 122,3 \text{ °C}$$

2) Purification des liquides

[2]fiche 26 [6]494

Pour purifier les liquides on utilise la **distillation simple** ou la **distillation fractionnée** : **méthodes fondées sur la différence de température d'ébullition de l'espèce chimique et des impuretés.**

~Slide : Distillation fractionnée

Si l'espèce à isoler a une température d'ébullition plus basse que les impuretés, elle est séparée par évaporation, puis condensée et récupérée dans un récipient.

La différence entre distillation simple et distillation fractionnée c'est que la colonne utilisée est simple pour la simple (le liquide ne s'évapore qu'une fois) et la colonne utilisée pour la fractionnée est une colonne de Vigreux, composée de plein de paliers intermédiaires (le liquide s'évapore plusieurs fois) ce qui permet de récupérer plus de produit pur à la sortie de la colonne. [Montrer la verrerie !!](#)

~Slide : tableau récapitulatif des méthodes utilisées

Conclusion :

Premièrement concluons en apportant une réponse à l'introduction, le benzaldéhyde oxydé n'est donc pas à jeter, nous avons séparé le benzaldéhyde et l'acide benzoïque, séparer les deux produits. Et nous avons obtenu du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque purs au regard des grandeurs théoriques attendues. Cependant le benzaldéhyde aurait mérité d'être conservé à l'abri de l'air (atmosphère d'azote selon Wikipédia).

- Ouverture sur une caractérisation plus poussée à l'aide des techniques de spectroscopie.
- Ouverture sur la séparation d'espèces possédant les mêmes propriétés physiques (ex racémique).