

# LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté

Aurélien Ricard (binôme 05 avec Rémy Lienard)

Correcteur : Enzo Dalloz

Niveau : Lycée

Prérequis : Réactions acido-basiques, solubilité, interactions de Van der Waals, CCM

J'ai mis en **bleu** les diapos auxquelles je me réfère, les remarques/transitions faites à l'oral. Les points expérimentaux sont en **magenta**. Bonne lecture, n'hésitez pas à me contacter pour d'éventuelles questions !

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 ... En général, on vise un produit que l'on veut isoler du mélange (appelé brut réactionnel) à la fin de la synthèse, 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. **Voir diapo réaction étudiée : Cannizzaro (ou Caniznizzaro pour les intimes)**.

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

## 1 Séparation

**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!

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. En fait, on fait la réaction figure 1 (Je l'ai vraiment dessinée au tableau pour être clair). Diapo avec la phase aqueuse acidifiée, un précipité

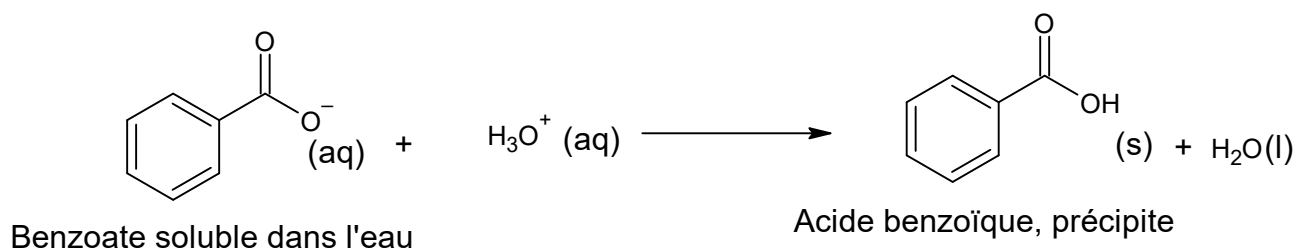


Figure 1

blanc est apparu

On peut maintenant filtrer la solution pour récupérer l'acide benzoïque sans eau.

La filtration a été faite devant la classe

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 !

On pourrait se demander si le travail est fini. On a récupéré un solide blanc, d'accord, mais qu'est ce qui nous dit qu'il est pur? Que c'est bien l'acide benzoïque? Faisons-nous confiance aux protocoles? On va le vérifier, et c'est ce qu'on appelle 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. Je prends le point de fusion en direct, en expliquant le matériel, avec du solide sec que j'avais gardé de la séance labo. On trouve 120°C au lieu de 122...

Bon... 2 degrés c'est l'incertitude du banc... Mais en bons scientifiques, vous doutez du résultat. Donc on va chercher une méthode un peu plus quantitative pour analyser la pureté du solide.

## 2.2 Chromatographie sur couche mince

Vous avez déjà vu la chromatographie sur couche mince pour comparer la composition de deux espèces, comme pour déterminer les colorants présents dans une espèce. On va en voir une autre utilité.

On peut utiliser la Chromatographie sur couche mince 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. La CCM ayant raté en préparation, je n'ai pas montré de résultat expérimental. J'avais essayé 8/2 éther de pétrole/ acétate d'éthyle, il faut sûrement augmenter la proportion d'acétate d'éthyle

En fait, 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. Je suis ensuite revenu au tableau pour noter quelques points

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, 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

## 4 Conclusion

Le point important de cette leçon est la logique expérimentale. On a étudié un exemple, mais ce n'est pas le cas général, il sert à illustrer les propos du cours. L'important, c'est que l'on a séparé le produit d'intérêt du mélange, puis on a vérifié si il était pur, puis on l'a purifié. Dans l'idéal, il faut contrôler sa pureté à nouveau, pour s'assurer que l'étape de purification a été efficace. Tous ces procédés s'inscrivent dans une recherche de rendement le plus haut possible, tout en faisant attention à garder une approche la plus verte possible (ne pas gaspiller de solvant par exemple, comme faire des extractions efficaces et intelligemment).

Vous appliquerez cette méthode dès lors que vous aurez fini une synthèse organique, donc ce cours s'inscrit dans un cadre pratique assez systématique.

## 5 Remarques, questions, prononciations

### 5.1 Question existentielle

Il semblerait que cette leçon ait perturbé les élèves. En effet, une difficulté que je n'avais pas prévue dans mon analyse pédagogique était la prononciation de "Benzoïque". Après débat et vérification sur Wikipédia, en France on dit "Ben" comme vous diriez "Eh ben cette leçon est intéressante et bien menée!", et pas "Oh salut Ben!" comme le prononcerait un espagnol par exemple...

### 5.2 Questions correcteurs et réponses (pas toujours les miennes)

- Différence extraction liquide-liquide et lavage? On réalise un lavage après l'extraction : dans notre cas, on pourrait prendre la phase organique et la laver à l'eau
- Bien dire essorage lorsqu'on récupère le solide. Il y a deux écoles, en fait au programme, seul le mot filtration apparaît. Mais des jurys à cheval sur la rigueur pourraient tiquer si on dit filtration à la place d'essorage.
- 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 cristallisateur.
- C'est quoi l'éther? Ether diéthylique (j'avais oublié de préciser)
- Donner un exemple de phase organique plus dense que la phase aqueuse. Dichlorométhane  $CH_2Cl_2$ . J'ai galéré sur cette question, et des intermédiaires ont été posées pour m'aider : qu'est ce qui fait qu'une phase est "lourde"? (on attendait ici 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 proche d'un eutectique.
- 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.

### 5.3 Remarques expérimentales

La synthèse de Cannizzaro est réputée pour donner beaucoup de produits et est facile à mettre en oeuvre. J'ai utilisé le protocole du TP Orga 1 que l'on a fait en début d'année.

J'avais aussi pensé à la synthèse de l'aspirine qui fait écho à un tp de lycée, et qui est très simple dans son déroulement : pas d'extraction liquide-liquide qui pourrait embrouiller les élèves. Je ne l'ai pas faite par manque de temps de réflexion, à voir si c'est faisable.

## 6 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&section=2>.  
C'est tiré du livre Chimie et développement durable, 1ere STL 2019, séquence 2. Les fiches sont téléchargeables sur le site, je vais peut être les mettre sur le drive.
- Wikipedia pour les miroirs de Tollens et la liqueur de Fehling (ça avait été cité par Enzo en correction)
- Bon courage tout le monde ! :)