

## LC 01 - Séparation et purification. Contrôle de pureté

Niveau : Lycée Première STL (série Science et Technologie de Laboratoire) SPCL  
(enseignement Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire)

Prérequis :

- Solvant
- Nucléophile/électrophile
- Base organique (technique exp.)
- Réactions AB
- CCM
- Optique (Snell-Descartes, réfraction)

Objectif :

<b>Séparation et purification</b> Techniques : Distillation Recristallisation Filtration sous vide Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne. Contrôle de pureté.	- Réaliser une distillation simple, une distillation fractionnée, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une chromatographie. - Comparer les influences de la nature de la phase fixe et de la phase mobile sur la séparation des espèces chimiques. - Mesurer une température de fusion, un indice de réfraction. - Argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée.
---	---

(Term

### Notions et contenus

Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.  
Solution saturée et notion de solubilité.  
Quotient de réaction et constante d'équilibre de dissolution.  
Solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.

Paramètres influençant la solubilité d'une espèce chimique en solution aqueuse :  
- température ;  
- composition de la solution.

Extraction d'une espèce chimique d'une phase aqueuse :  
- par dégazage ;  
- par solvant ;  
- par précipitation.

Prévision de l'état final lors de la dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Séparation et développement durable.

### Capacités exigibles

- Illustrer expérimentalement la notion de solubilité.  
- Montrer que lors d'une dissolution le quotient de réaction  $Q_r$  évolue vers la constante d'équilibre  $K$  et qu'il ne peut l'atteindre que si la quantité d'espèce apportée est suffisante.  
- Associer solution saturée et système chimique à l'équilibre.  
- Comparer et interpréter les solubilités de différentes espèces chimiques dans l'eau en termes d'interactions intermoléculaires et d'éventuelles réactions chimiques qu'elles engagent avec l'eau.

- À partir des caractéristiques de la réaction de dissolution d'une espèce chimique dans une solution aqueuse, prévoir les paramètres influençant sa solubilité (température, pH, ions communs).

- Proposer un protocole pour extraire une espèce chimique dissoute dans l'eau.  
- Choisir un solvant pour extraire une espèce chimique et réaliser une extraction par solvant.  
- Proposer ou suivre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.

- Prédire si la solution obtenue par dissolution d'une espèce chimique est saturée ou non en comparant  $Q_r$  et  $K$ . Confronter les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.

- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

)

#### Biblio :

- 100 manip de chimie
- Le Maréchal
- Fiches PCSI
- Protocole synthèse paracétamol Ac. Lyon
- Eduscol

#### Plan :

- I. Synthèses étudiées
  - A. Synthèse du paracétamol
  - B. Synthèse de l'acétate d'éthyle (ester)
- II. Technique de séparation
  - A. Produit solide : Filtration
  - B. Produit liquide : Décantation
- III. Technique de purification
  - A. Produit solide : Recristallisation
  - B. Produit liquide : Distillation
- IV. Contrôle de pureté
  - A. Banc Köfler (Point de fusion) (solide)
  - B. Chromatographie sur couches minces (CCM) (solide et liquide)
  - C. Réfractomètre (indice de réfraction) (liquide)
  - D. Spectre IR et RMN (solide et liquide)

#### NOTES

##### Introduction

Après une synthèse, plusieurs produits peuvent être formés. Il peut aussi rester des réactifs si la réaction n'est pas totale, et certains intermédiaires. Cet ensemble est appelé brut réactionnel. A partir du brut, il est alors nécessaire de séparer les différentes espèces, de les purifier au mieux puis de contrôler leur pureté afin d'être sûr de ce que l'on obtient. Nous allons étudier ces principes mis en place pour un produit liquide et un produit solide avec l'exemple de deux synthèses dont une déjà faite en cours (*NB : acétate d'éthyle présent à l'état naturel dans le rhum, fait en seconde*).

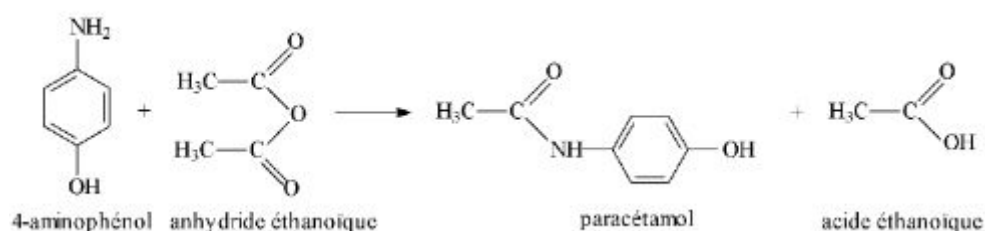
##### I. Synthèses étudiées

###### 1. Synthèse du paracétamol

Le paracétamol ou **para-acétyl-amino-phénol** est un antipyrétique, entre autre, synthétisé pour la première fois par Harmon Northrop Morse en 1878. Jusque-là les antipyrétiques étaient obtenus à partir de préparations réalisées avec des écorces de Cinchona ou de Saule. Le paracétamol découvert par Morse ne fut commercialisé qu'une cinquantaine d'années plus tard sous le nom de paracétamol.

**Remarque :** Le genre Cinchona rassemble en vérité une vingtaine d'espèces d'arbres ou d'arbustes, tous originaires d'Amérique du Sud.

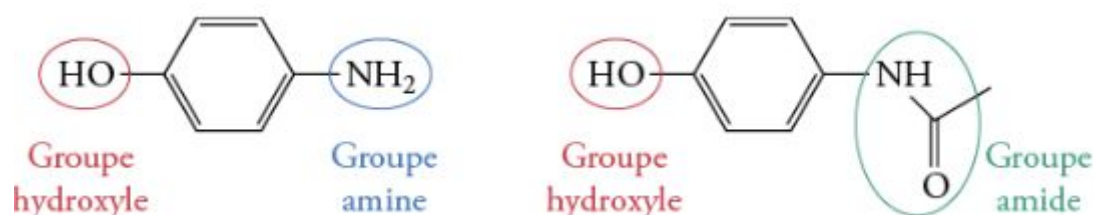
### Réaction de synthèse :



Les amines réagissent avec les anhydrides d'acide pour conduire à des amides. La transformation associée à cette réaction est rapide et totale.

Autre possibilité : L'acylation directe d'une amine par un acide carboxylique est difficile à réaliser. En effet, la réaction acide-base entre l'acide et l'amine conduit à la formation du carboxylate d'ammonium. Ainsi disparaissent à la fois le caractère nucléophile de l'amine et le caractère déjà faiblement électrophile de l'acide.

Identification des groupes caractéristiques amine et amide :



### Données physico-chimique :

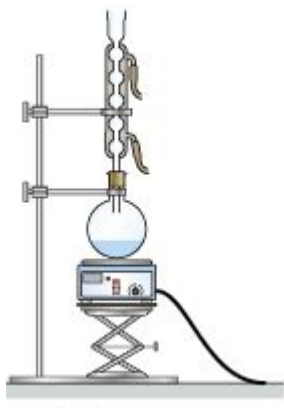
Composé	Aspect à 25°C et sous 10 <sup>5</sup> Pa (1 bar)	Risques	Solubilité dans l'eau	$\theta_{\text{fusion}}$	$\theta_{\text{éb}}$	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
4-aminophénol	solide blanc	 	8 g.L <sup>-1</sup> à 20°C 33 g.L <sup>-1</sup> à 60°C 85 g.L <sup>-1</sup> à 100°C	186 °C		109
Anhydride éthanoïque	liquide incolore <i>densité: 1,08</i>		réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	-73°C	136 °C	102
Paracétamol	solide blanc		10 g.L <sup>-1</sup> à 20°C 250 g.L <sup>-1</sup> à 100°C	168 °C		151
Acide éthanoïque	liquide incolore		très grande solubilité de 0° C à 100°C	17 °C		60

### Protocole :

→ Dissolution du 4-aminophénol :

Dans un erlenmeyer, on introduit 5,45 g de 4-aminophénol, 50 mL d'eau et 3,5 mL d'acide éthanóïque.

Après avoir adapté sur l'erlenmeyer un réfrigérant à air, le mélange est placé sous agitation dans un bain-marie à 80°C pendant 10 minutes.



Dispositif du montage à reflux

→ Obtention du paracétamol brut :

Sous la hotte et tout en agitant, enlever le réfrigérant à air et ajouter lentement environ 7 mL d'anhydride éthanoïque au mélange précédent. Le mélange s'échauffe un peu.

L'addition terminée, adapter le réfrigérant à air et porter le mélange au bain-marie à 80°C pendant 10 minutes.

→ Cristallisation du paracétamol :

Refroidir le mélange réactionnel dans un bain d'eau glacée et attendre la cristallisation complète (on amorcera éventuellement celle-ci en grattant les parois de l'ermeneyer avec un agitateur en verre).

Remarques :

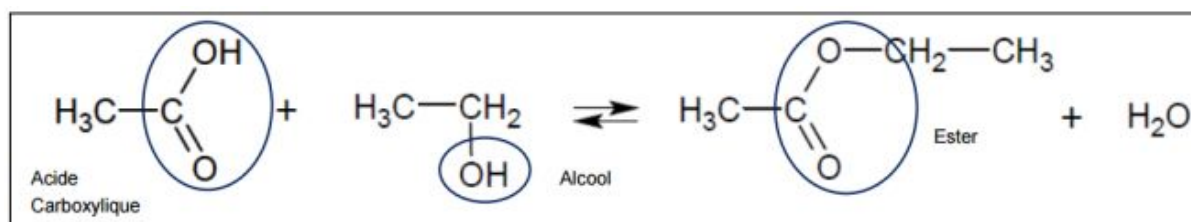
- *Ballon Bicol pour ajouter l'anhydride éthanoïque facilement*
- *cristalliser avec glaçon et eau normale pour éviter choc thermique*
- *Manque de matériel seconde, on peut remplacer chauffe ballon par un bain marie, réfrigérant à boue par réfrigérant à air car la vapeur ne monte qu'à la première boue, pas très chaud*

## 2. Synthèse de l'acétate d'éthyle (ester)

Hachette p.490-491

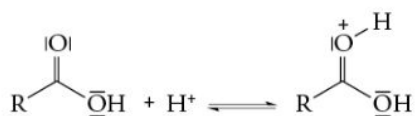
L'acétate d'éthyle est un liquide utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles, en raison de sa faible nocivité et de sa volatilité importante. Il est en faible quantité dans le rhum. Il est aussi utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans certains arômes fruités. La synthèse de l'acétate d'éthyle est facilement réalisable au laboratoire.

Réaction de la synthèse :

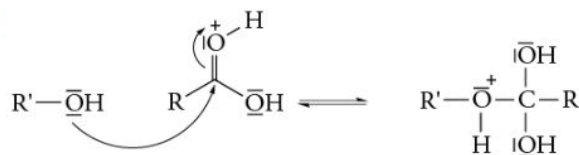


Mécanisme réactionnel :

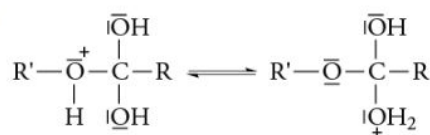
Étape 1



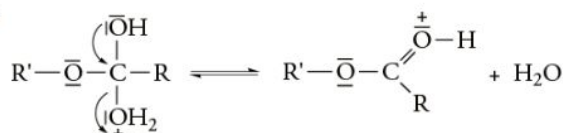
Étape 2



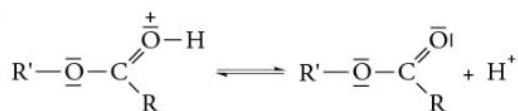
Étape 3



Étape 4



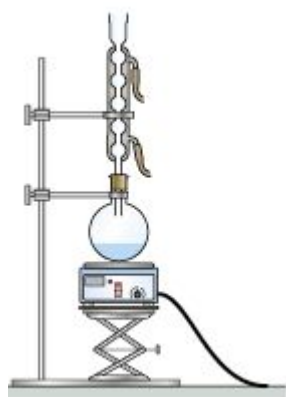
Étape 5



### Protocole :

→ Obtention de l'acétate d'éthyle :

Dans un ballon de 100 mL, introduire un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide acétique et 0,10 mol d'éthanol. Y ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(l)) et quelques grains de pierre ponce. Porter le mélange à ébullition dans un dispositif de chauffage à reflux pendant 30 minutes.



Dispositif du montage à reflux

- L'acide sulfurique est un catalyseur de la réaction (sa présence réduit la durée de la réaction), en effet le protocole demande d'en ajouter mais celui-ci n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.
- Le chauffage à reflux sert à réduire la durée de réaction (facteur cinétique : température) tout en évitant les pertes par ébullition (les vapeurs se condensent et retombent dans le milieu réactionnel).

## II. Technique de séparation

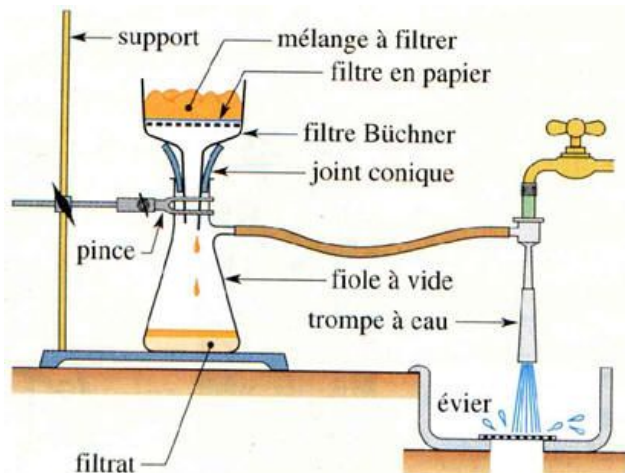
### 1. Produit solide : Filtration

Paracétamol

Protocole :

Filtrer sur filtre Büchner (sous pression réduite).

Rincer le solide avec un minimum d'eau glacée, puis le récupérer dans un erlenmeyer.



Dispositif du montage de filtration sous pression réduite

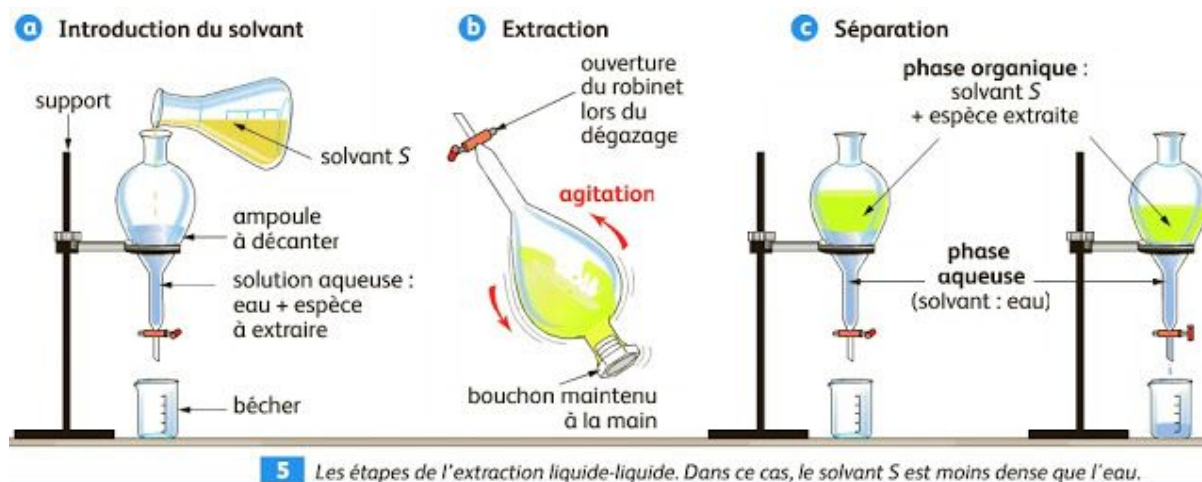
- La filtration sur Büchner ou verre fritté permet de séparer un solide d'un liquide. Il s'agit d'une technique de filtration rapide. On peut récupérer l'un ou l'autre, voire les deux selon les besoins. Elle intervient en général en fin de synthèse et peut s'accompagner de lavages dans le cas où l'on souhaite récupérer un solide pur.
- La filtration est une opération unitaire fréquente aussi bien en laboratoire qu'en production. Ce montage, adapté au travail de laboratoire, est souvent utilisé pour isoler le produit de synthèse d'une réaction lorsque ce produit est un solide en suspension. Le produit de synthèse est alors récupéré plus rapidement, et le solide est plus sec que dans le cas d'une filtration simple. Outre le fait d'isoler un solide, la filtration est aussi une étape de purification : les impuretés solubles dans le solvant sont éliminées dans le filtrat (liquide).

#### Aspects pratiques

- Il est souvent nécessaire de maintenir la fiole à vide et, accessoirement, le flacon de garde. En effet, la rigidité des tuyaux à vide et la différence de hauteur entre les différentes parties du montage (comme visible sur le schéma) rend un tel montage relativement instable.
- On utilise alors une pince trois doigts pour maintenir la fiole à vide. On place cette pince de manière que deux doigts entourent la partie de la fiole reliée au tuyau à vide, le doigt restant étant de l'autre côté.
- S'il est aussi nécessaire de maintenir le flacon de garde on utilise soit une pince mâchoire, soit une pince trois-doigts, selon le montage et sa stabilité. La pince à utiliser est laissée au jugement du manipulateur.

- Avant de fermer le robinet, il est nécessaire de "casser le vide" (faire entrer l'air par un endroit quelconque du montage, en enlevant l'entonnoir par exemple), sinon de l'eau remonte dans le montage depuis la trompe à eau. Le flacon de garde empêche ainsi l'eau de remonter dans la fiole à vide.

## 2. Produit liquide : Décantation



Extraction :

Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à decanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment quelques instants en dégazant régulièrement, puis éliminer la phase aqueuse.

- Le mélange avec de l'eau salée permet de réaliser une extraction liquide-liquide, c'est-à-dire de séparer l'ester du milieu réactionnel car celui-ci est peu soluble dans l'eau salée tandis que les acides, l'alcool et l'eau sont très solubles dans l'eau salée.

Lavage :

Ajouter alors à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration molaire  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Laisser dégazer et decanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bêcher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer.

Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

- L'ajout d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium permet d'éliminer les traces d'acides (acétique et sulfurique) restant dans la phase organique selon l'équation de réaction :  $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_{2(\text{aq})}$  (d'où un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$ )

## III. Technique de purification

### 1. Produit solide : Recristallisation

Paracétamol

Protocole :



Dans l'erenmeyer contenant le solide à purifier, introduire au maximum 20 mL d'eau distillée préalablement chauffée et continuer à chauffer le mélange placé sur un agitateur magnétique chauffant.

Si la dissolution du solide n'est pas totale, ajouter encore 5 mL d'eau très chaude.

Procéder à la cristallisation lente du paracétamol purifié.

Filtrer sous pression réduite les cristaux obtenus et les récupérer dans une coupelle préalablement pesée.

Sécher les cristaux dans une étuve à 80 °C. Peser les cristaux secs. Pendant l'étuve, réflexion sur le mécanisme, les espèces nucléophiles et électrophiles. Réactions concurrentes.

La recrystallisation est l'ensemble des opérations permettant de purifier un composé contenant des impuretés physiques ou chimiques. La technique est basée sur le fait que la solubilité d'un solide dans un solvant donné augmente avec la température.

→ Opérations de recrystallisation

Les différentes étapes sont:

- la solubilisation à chaud dans un minimum de solvant
- la filtration à chaud pour éliminer les impuretés insolubles à chaud
- la recrystallisation par refroidissement de la solution
- la filtration à froid pour éliminer les impuretés solubles à froid

En pratique, le composé à purifier est placé dans un ballon avec le minimum de solvant. Le montage est complété avec un réfrigérant à boule, un chauffe-ballon et un élévateur (montage à reflux) . Le solvant est porté à ébullition. Lorsque la totalité de la substance est solubilisé, on effectue la filtration à chaud dans un bécher. Il est parfois nécessaire de chauffer l'entonnoir pour éviter que le produit cristallise dans l'entonnoir. On refroidit ensuite le bécher pour faire cristalliser le composé. Ce dernier est ensuite filtré une dernière fois à froid puis séché. La recrystallisation est généralement suivi d'un calcul de rendement.

→ Choix du solvant

Le choix du solvant est primordial pour réussir la recrystallisation.

Le composé à purifier doit insoluble à froid et soluble à chaud dans le solvant. Lorsque la solubilité à chaud est 5 fois supérieure à celle à froid, le solvant est correct. On peut pour cela, utiliser des couples de solvants miscibles dont la solubilité du composé est différente dans chacun des solvants.

Comme toute étape de purification, cette opération engendre des pertes. Le choix d'un solvant adéquat permettra de limiter au maximum ces pertes.

Le solvant de recrystallisation doit également:

- ne pas réagir avec le produit à purifier
- ne pas dissoudre les impuretés à chaud et à froid
- avoir un point d'ébullition le plus bas possible
- être le moins toxique possible

→ Calcul du rendement



Réactifs : 
$$n_{\text{anhydride}} = \frac{m_{\text{anhydride}}}{M_{\text{anhydride}}} = \frac{\rho_{\text{anhydride}} \times V}{M_{\text{anhydride}}} \quad n_{\text{para-aminophénol}} = \frac{m_{\text{para-aminophénol}}}{M_{\text{para-aminophénol}}}$$

En mol	Para-aminophénol	+ Anhydride éthanoïque	→	Paracétamol	+ Acide éthanoïque
	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	+ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	→	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	+ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
État initial	$n_1 = 9,17 \times 10^{-2}$	$n_2 = 1,27 \times 10^{-1}$		0	0
État intermédiaire x	$n_1 - x$	$n_2 - x$		x	x
État final	$n_1 - x_{\text{max}}$	$n_2 - x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$
État final (valeurs en mol)	0	$3,53 \times 10^{-2}$		$9,17 \times 10^{-2}$	$9,17 \times 10^{-2}$

Réactif limitant → para-aminophénol

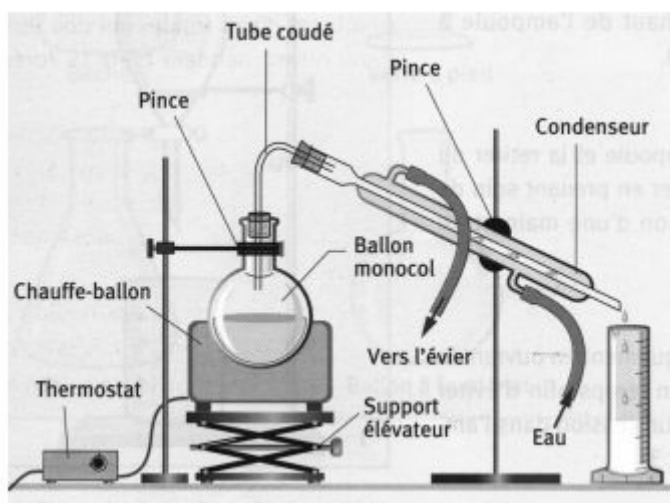
La quantité de matière de paracétamol réellement obtenue est :  $n_p = \frac{m_p}{M_p}$

Le rendement de la synthèse s'écrit  $\eta = \frac{n_p}{n_{\text{th}}}$

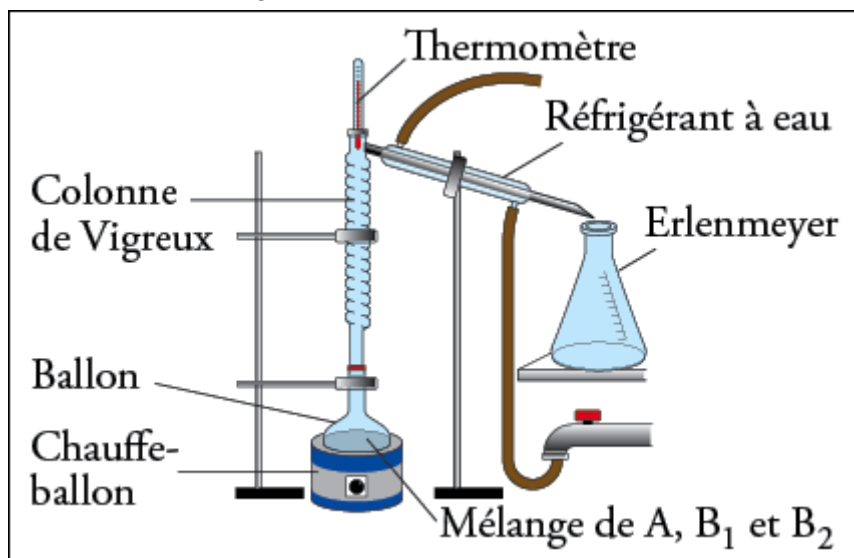
$$\eta' = \frac{\frac{m_p}{M_p}}{n_{\text{th}}} :$$

Rendement avec produit brut :

## 2. Produit liquide : Distillation



Dispositif du montage de distillation simple



Dispositif de montage de la distillation fractionnée

#### IV. Contrôle de pureté

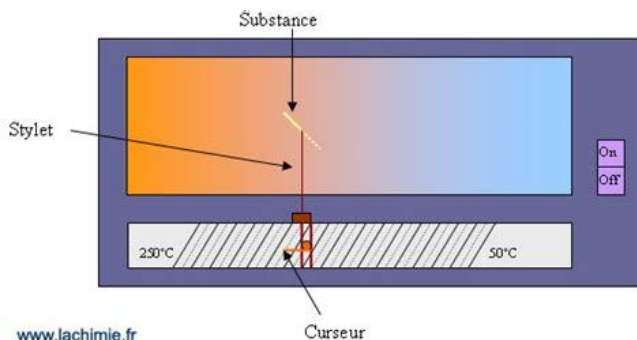
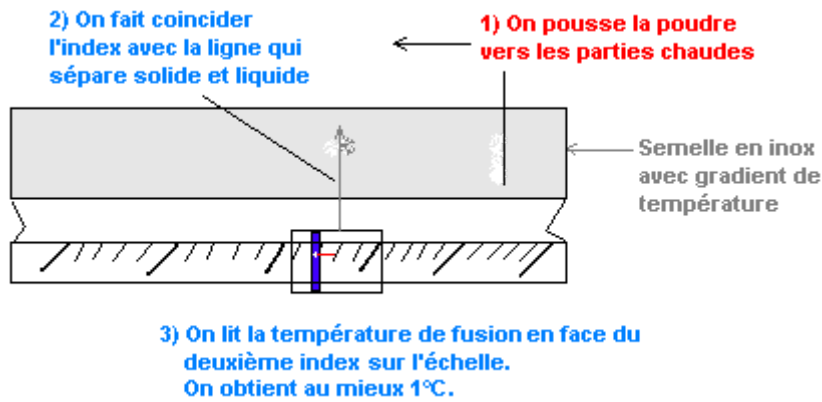
##### 1. Banc Köfler (Point de fusion) (solide)

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/utilisation-du-banc-kofler-pour-mesurer-une-temperature-fusion-918>



La prise du point de fusion d'un solide au banc Köfler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu au laboratoire. En effet, un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins de un degré. En revanche, un produit impur présente une transition moins nette, à une température toujours différente de la température de fusion du produit pur. Ce résultat général est prévu par la thermodynamique

Utilisation :



Avant de mettre notre paracétamol, il faut au préalable étalonner le banc Köfler avec une des poudres étalons dont la température de fusion est la plus proche de celle du paracétamol. On utilise le banc comme expliqué ci-dessus et on règle le curseur de lecture de façon à lire la bonne température. Puis on nettoie le banc à l'aide d'un coton et on peut faire notre mesure.

Température de fusion tabulée du paracétamol → 168 °C

- **Étalonnage** : Afin de tenir compte de variations éventuelles du gradient de température d'une utilisation à l'autre, il est nécessaire d'étalonner le banc avant de procéder à la mesure. On utilise pour cela les solides étalons fournis par le constructeur : une dizaine d'échantillons de solides purs dont la température de fusion est connue précisément. Dans le cas le plus général, on n'a aucune idée a priori de la température de fusion du produit étudié, on procède alors en quatre étapes durant lesquelles chaque prise de point de fusion suit la procédure de mesure.

## 2. Chromatographie sur couches minces (CCM) (solide et liquide)

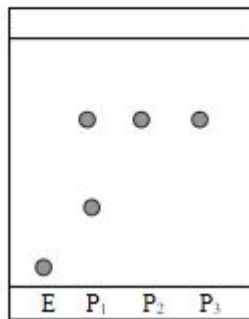
Mode opératoire :

Sur une plaque de silice sensible aux UV on effectue les dépôts suivants :

- paraminophénol (E) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol brut (P1) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol purifié (P2) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (P3) en solution dans l'éthanol ;

L'éluant est un mélange organique complexe.

Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant :



Interprétation :

Le paracétamol purifié est bien du paracétamol car il ne présente qu'une tâche qui se trouve à la même hauteur que la tâche correspondant au paracétamol du commerce.

De plus la purification a été efficace car le produit brut présente deux tâches qui signifie qu'il est composé de paracétamol mais qu'il reste le réactif, car la tâche de celui-ci est au même niveau que la seconde tâche.

(Situation idéale)

Principe :

### 3. Réfractomètre (indice de réfraction) (liquide)

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/le-refractometre-916>

Réfractomètre :



Le terme de réfractomètre est principalement utilisé pour nommer des appareils qui permettent de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide, bien qu'il existe également des instruments qui permettent la détermination de l'indice de réfraction d'un solide. Nous allons ici nous restreindre à la détermination de l'indice de réfraction des liquides.

Cette détermination d'indice de réfraction peut permettre :

- d'identifier une espèce chimique et de contrôler sa pureté,
- de déterminer la composition d'un mélange (fraction molaire).

Principe de la mesure → utilise les lois de réfraction de Snell-Descartes

Protocole :

→ *Réglages préliminaires (enseignant)*

- *Mettre en marche le système de régulation de la température, si toutefois le réfractomètre considéré en possède un.*
- *Diriger le réfractomètre vers la lumière ou éclairer le système de prismes P-P' à l'aide d'une lampe (monochromatique ou non).*
- *Ouvrir et orienter convenablement le petit volet obturant la fenêtre d'éclairage de l'échelle des indices.*
- *Régler le tirage des oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture des indices de réfraction.*
- *Repérer la température à l'aide du thermomètre.*
- *Relever le prisme P' mobile et nettoyer soigneusement les deux faces apparentes des prismes P et P' à l'aide de papier très doux ou de coton hydrophile imbibé d'alcool.*

→ Mise en place de la substance

Déposer le liquide en quantité suffisante à l'aide d'une pipette sur la face horizontale du prisme réfractométrique P. Attention de ne pas rayer la face du prisme P lors de ce dépôt ! Il est préférable d'utiliser, si c'est possible, une pipette en matière plastique. Sinon, il faut éviter tout contact entre la pipette en verre et le prisme P pour ne pas rayer celui-ci. Par ailleurs, il est important que toute la surface du prisme P soit recouverte de liquide. Rabattre doucement le prisme P' mobile.

→ Mesure

Dans un premier temps, on effectue ces différentes opérations en regardant dans l'oculaire O (celui du bas) :

- En agissant sur le bouton moleté de droite, amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones claire et obscure. Cette ligne de séparation est plus ou moins nette : Des irisations sont observées lorsque l'on travaille en lumière non monochromatique ;
- En agissant sur le bouton moleté de gauche qui commande la rotation du système compensateur (série de prismes compensateurs), obtenir un maximum de contraste entre les deux plages et une ligne de séparation aussi nette que possible, par suppression des irisations. Ce réglage n'est pas à effectuer en lumière monochromatique.
- Enfin, ajuster cette ligne de séparation à l'intersection du réticule, en agissant à nouveau sur le bouton moleté de droite.

Une fois ces opérations effectuées, il suffit de regarder dans l'oculaire O'(celui du haut) et de lire la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle supérieure.

*En effet, deux échelles sont visibles : l'échelle supérieure ou à droite indique la valeur de l'indice de réfraction et l'échelle inférieure ou située à gauche, graduée de 0 à 85, donne en pourcentage la teneur en matières sèches des jus sucrés.*

Figure 13. Aspect du champ de vision observable dans l'oculaire O.

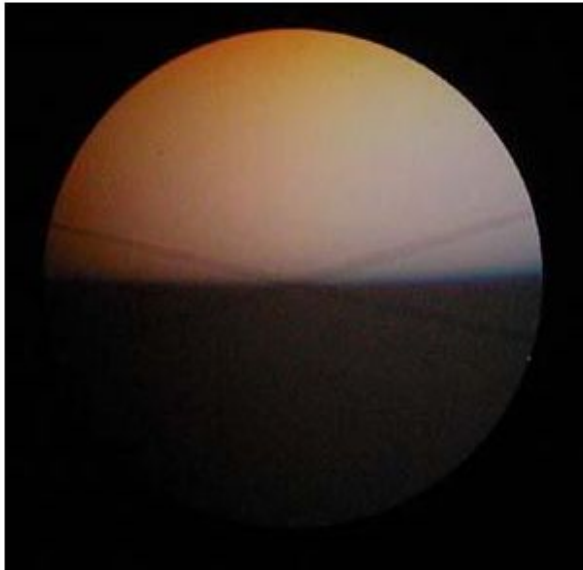
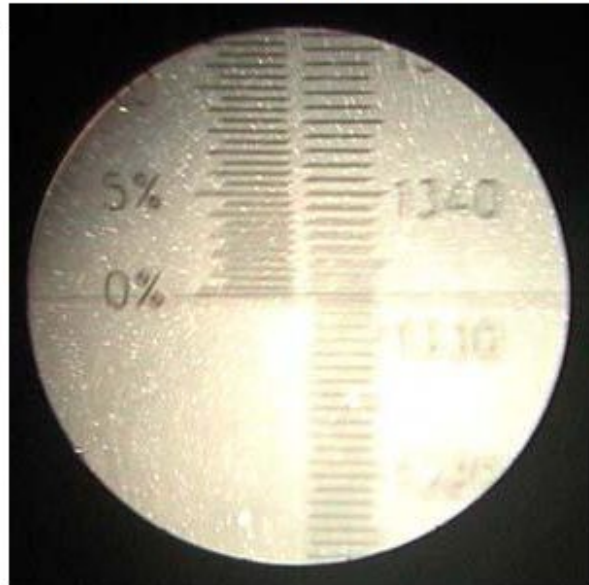


Figure 14. Échelles observables dans l'oculaire O'.



Il est important de relever la température correspondant à cette mesure. Si le réfractomètre utilisé a un circuit de régulation de température des prismes et du thermomètre, la valeur de cette mesure est normalement identique à celle effectuée au cours des réglages préliminaires.

La précision de la mesure de l'indice de réfraction est de l'ordre de  $10^{-3}$ , voire  $10^{-4}$  selon le type d'appareil utilisé.

→ Nettoyage de l'appareil

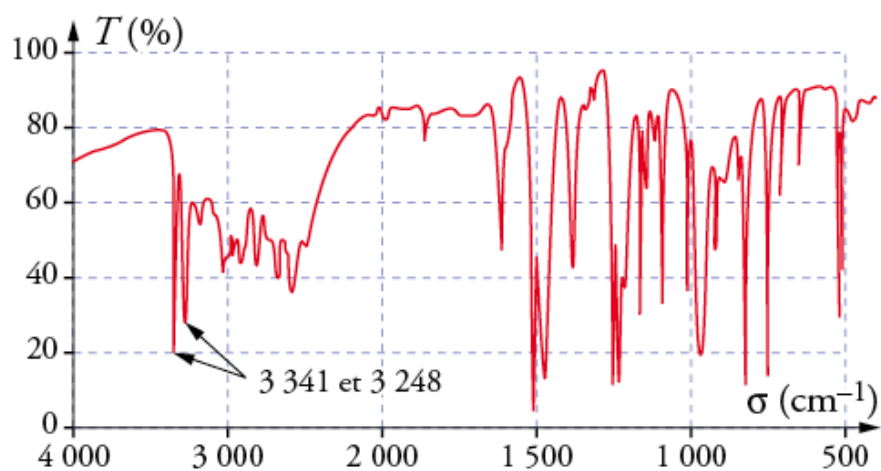
Une fois la mesure effectuée, soulever le prisme mobile et essuyer une première fois, délicatement, les deux prismes avec du papier propre très doux (papier Joseph) ou du coton hydrophile propre imbibé d'alcool ou d'éther de pétrole selon la nature de l'échantillon, puis sécher avec un papier propre très doux et sec.

Une fois ceci effectué, rabattre doucement le prisme P' mobile. Il peut même être souhaitable d'interposer un morceau de papier Joseph sec entre les deux faces.

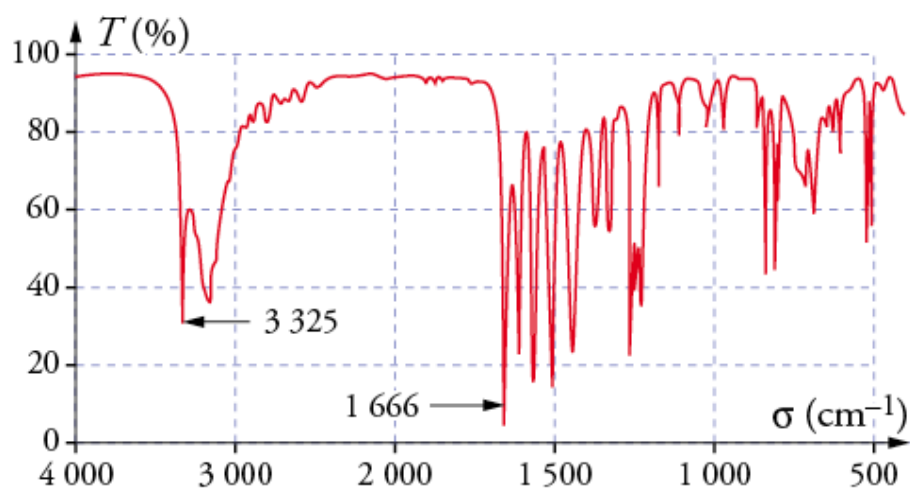
#### 4. Spectre IR et RMN (solide et liquide)

Spectre IR :

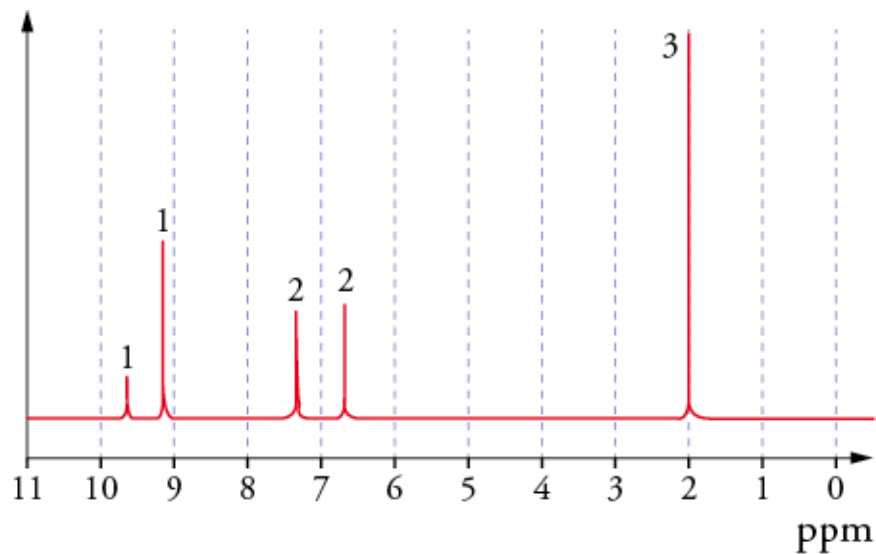
Spectre para-aminophénol



Spectre paracétamol



Spectre RMN paracétamol :



Spectre IR et RMN de l'acétate d'éthyle :

<http://www.chimix.com/an14/ing14/fraude5.html>



## Leçon n°02 : Séparation et purification : contrôle de pureté

<b>Niveau</b>	<b>Lycée</b>
<b>Prérequis</b>	Solvant Base organique CCM
<b>Biblio</b>	100 manip de chimie Le Maréchal Fiches PCSI Protocole synthèse paracétamol Ac. Lyon
<b>Plan</b>	<u>I. Synthèse du paracétamol</u> 1. Séparation (solide-liquide) = essorage 2. Purification = recristallisation 3. Contrôle de pureté : banc Köfler <u>II. Synthèse de l'acétate d'isoamyle</u> 1. Séparation (liquide-liquide) : extraction et lavage 2. Purification : distillation 3. Contrôle de pureté : indice de réfraction

### Remarques :

Première STL SPCL

Term STL SPCL

<b>Séparation et purification</b> Techniques : Distillation Recristallisation Filtration sous vide Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne. Contrôle de pureté.	- Réaliser une distillation simple, une distillation fractionnée, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une chromatographie. - Comparer les influences de la nature de la phase fixe et de la phase mobile sur la séparation des espèces chimiques. - Mesurer une température de fusion, un indice de réfraction. - Argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée.
---	---

#### Notions et contenus

Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.  
 Solution saturée et notion de solubilité.  
 Quotient de réaction et constante d'équilibre de dissolution.  
 Solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.

Paramètres influençant la solubilité d'une espèce chimique en solution aqueuse :  
 - température ;  
 - composition de la solution.

Extraction d'une espèce chimique d'une phase aqueuse :  
 - par dégazage ;  
 - par solvant ;  
 - par précipitation.

Prévision de l'état final lors de la dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Séparation et développement durable.

#### Capacités exigibles

- Illustrer expérimentalement la notion de solubilité.  
 - Montrer que lors d'une dissolution le quotient de réaction  $Q_r$  évolue vers la constante d'équilibre  $K$  et qu'il ne peut l'atteindre que si la quantité d'espèce apportée est suffisante.  
 - Associer solution saturée et système chimique à l'équilibre.

- Comparer et interpréter les solubilités de différentes espèces chimiques dans l'eau en termes d'interactions intermoléculaires et d'éventuelles réactions chimiques qu'elles engagent avec l'eau.

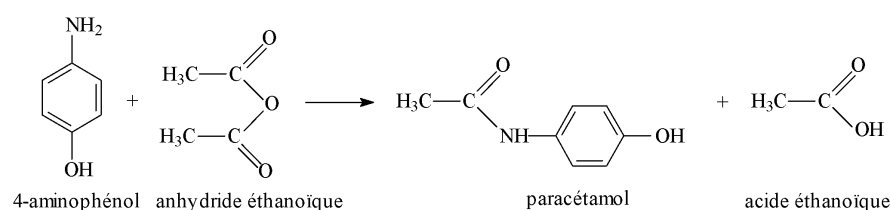
- À partir des caractéristiques de la réaction de dissolution d'une espèce chimique dans une solution aqueuse, prévoir les paramètres influençant sa solubilité (température, pH, ions communs).

- Proposer un protocole pour extraire une espèce chimique dissoute dans l'eau.  
 - Choisir un solvant pour extraire une espèce chimique et réaliser une extraction par solvant.  
 - Proposer ou suivre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.

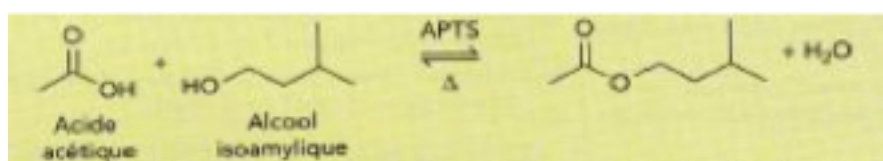
- Prédire si la solution obtenue par dissolution d'une espèce chimique est saturée ou non en comparant  $Q_r$  et  $K$ . Confronter les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.

- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

## Synthèse paracétamol :



## Synthèse ester odorant (banane → acétate d'isoamyle) :



## Questions :

- Rôle de l'acide acétique dans la synthèse ?

Pas obligatoire.

- On met le 4-aminophénol dans l'acide acétique pd dix minutes, à quoi ça sert ? Cela sert à activer le 4-aminophénol.
- Qu'aurait-on pu utiliser à la place de l'anhydride éthanoïque et qui donnerait un très bon rendement ?
- Que peut-on faire si cela ne cristallise pas ? On amorce la cristallisation en grattant.
- C'est quoi la recristallisation ?

Produit brute dans eau chaude car plus soluble. Les impuretés restent dans le liquide lorsque la température baisse.

On joue sur la solubilité à chaud et à froid.

On laisse refroidir à température ambiante pour avoir de beaux cristaux

Éventuellement mettre dans un bain glacé mais sans gratter ou du moins pas trop fort !

Rôle purifier le produit.

- Masse volumique 1g/ml ou 1 g/cm<sup>3</sup> ou 1kg/L ou 1000kg/m<sup>3</sup>
- Donner le mécanisme réactionnel de l'estérification ?
- Comment peut-on vérifier expérimentalement ce mécanisme afin de vérifier que c'est bien l'O de l'ester qui réagit et pas l'O de l'acide ?

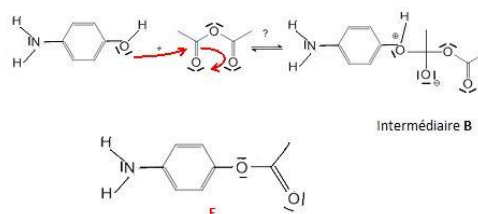
- Pourquoi le  $H^+$  est capté par l'O de l'acide et pas par l'oxygène de l'alcool ?

- Quelle conclusion faites-vous avec vos élèves ? Synthèse avec de meilleurs rendements ?

Lorsque les élèves ont comparé les rendements de chaque binôme, lorsqu'il y a élimination d'eau c'est mieux, la température joue également, la quantité des réactifs.

- Trouver les deux produits possibles entre le 4-aminophénol et l'anhydride éthanique ?

Paracétamol et :



Dans les deux cas il y a de l'acide acétique.

- $COO-CO$  quelle fonction ? Anhydride

- OH est-il capable de réagir avec anhydride éthanique ?

Oui, mais ici c'est le  $NH_2$  car l'anhydride éthanique est un réactif chimio-sélectif.

- Comment on peut conclure.

Le groupement amine est plus nucléophile que le groupement OH ainsi il réagit préférentiellement.

- Comment définir la sélectivité de manière plus générale ?

En synthèse, les réactifs sont souvent polyfonctionnels. Plusieurs fonctions sont donc susceptibles de réagir dans les conditions de l'expérience. Une réaction est sélective lorsque l'une de ces fonctions réagit préférentiellement avec le réactif considéré.

Soit on utilise un réactif chimiosélectif qui va réagir avec des groupes particuliers du réactif, soit on protège des fonctions.

Comment faire si on veut passer du paracétamol au 4-aminophénol ?

On fait une hydrolyse ( $H_2O$ ).

- Que peut-on dire de  $LiAlH_4$  ?

Très dangereux réagit violemment avec l'humidité de l'air.

- Que donne un acide carbo + amine ?

Un sel

- Que doit-on faire pour avoir une amide ?

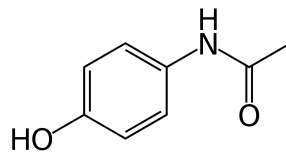
Il faut un bon groupe partant **[?]** dérivée d'acide  $RCOX$  ; avec  $X=Cl$  ou  $X=OCOR$

- Que se passe-t-il si on met trop d'eau pour solubiliser le produit ?

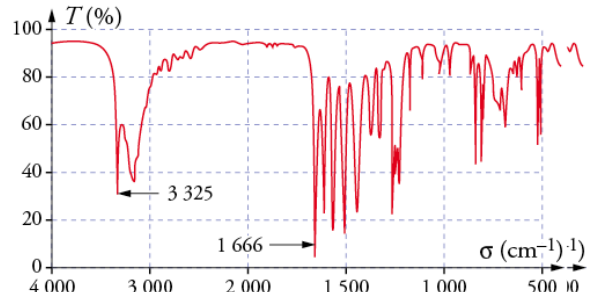
Risque de ne pas se solubiliser à Tamb.

Point de fusion trop bas indicateur de la présence d'une impureté.

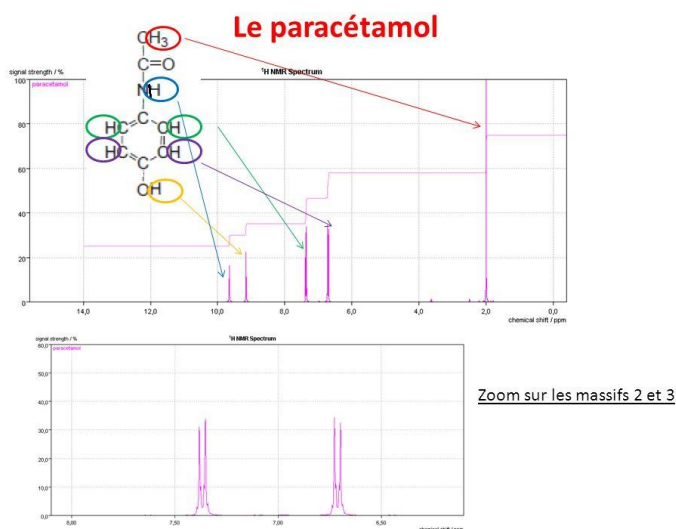
- Formule du paracétamol ?



- Donner quel serait son spectre IR ? OH : large et intense vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  en phase aqueuse.
- En phase gazeuse ? pic fin et intense. Pourquoi cette allure en phase liquide ? car liaisons hydrogènes avec l'eau.
- Liaisons hydrogènes ? montre au tableau.



- Pic du groupe carbonyle ? cétone : 1715  $\text{cm}^{-1}$  fin et moyen.



○ Allure spectre RMN paracétamol ? 5 signaux. OH singulet déblindé. 2 doublets d'intégration 2. Singulet du H de l'azote déblindé et CH<sub>3</sub>.

- Utilisation logiciel de simulation, qu'est-ce que ça apporte aux élèves ? donne indications sur la courbe qu'ils doivent tracer. Avoir du recul sur leur expérience.
- Principe de base de la spectroscopie RMN ?

Résonance magnétique nucléaire : Un noyau d'atome d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est exposé à certaines ondes électromagnétiques: la fréquence associée à ce quantum est appelée fréquence de résonance.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est basée sur ce principe. L'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène <sup>1</sup>H ou RMN du proton.

La fréquence de résonance dépend du champ magnétique produit par le spectromètre. Afin que les spectres tracés soient indépendants du spectromètre utilisé, on convertit cette fréquence en

une grandeur appelée déplacement chimique, qui ne dépend pas du champ magnétique du spectromètre.

### Synthèse du paracétamol :

- Rôle de l'agitation ?

L'agitation permet d'homogénéiser la température et d'augmenter la vitesse de dissolution du solide.

### SEPARATION

- Pourquoi faire une filtration sous pression réduite ?

Une filtration sous pression réduite est plus rapide et plus efficace qu'une simple filtration.

- Comment rincer le solide ?

On rince le solide pour entraîner les impuretés solubles dans l'eau.

On utilise de l'eau glacée pour minimiser la dissolution du solide lors de ce lavage.

### PURIFICATION

- Pourquoi chauffer lors de la recristallisation ?

Lors de la recristallisation, on chauffe pour augmenter la solubilité du solide dans le solvant de recristallisation.

- Quelle précaution prendre avec le solvant de recristallisation ?

On introduit le minimum de solvant de recristallisation pour minimiser les pertes de solide resté en solution (la solution refroidie est saturée en solide).

La solubilité du produit est de 250 g.L<sup>-1</sup> à 100 °C. Il faut donc peser la masse de solide brut obtenue et utiliser les proportions. Ex : si 2,5 g obtenu, il faut 10 mL d'eau pour la recristallisation.

- Pourquoi refroidit-on progressivement ?

On refroidit progressivement pour bien séparer les impuretés (ac éthanóïque) du paracétamol.

- Quelles sont les critères de choix du solvant de recristallisation ?

- Le solide doit y être très soluble à chaud et peu soluble à froid ; - Les impuretés doivent y être solubles à toute température.

- Quel est le rôle de l'acide éthanóïque ?

L'acide éthanóïque joue le rôle de solvant.

- Pourquoi chauffe-t-on le mélange après l'ajout d'acide éthanóïque ?

La solubilité du 4-aminophénol augmente avec la température.

- Comment élimine-t-on l'excès d'anhydride éthanóïque en fin de réaction ?

Le mélange réactionnel est chauffé, ce qui permet d'accélérer l'hydrolyse de l'anhydride éthanóïque.

- Pourquoi utilise-t-on de l'eau glacée pour faire apparaître les cristaux ?

*La cristallisation d'un solide dans un mélange est sa formation par diminution de sa solubilité dans le mélange.*

*La diminution de la solubilité du solide peut-être due à une variation de température, une variation de pH ...*

*L'existence d'impuretés dans la solution (particules de verre ...) favorise aussi la cristallisation.*

Le paracétamol est peu soluble dans l'eau froide.

- Après la filtration, pourquoi faut-il laver les cristaux à l'eau ? Pourquoi avec un minimum d'eau ? Pourquoi de l'eau glacée ?

L'acide éthanoïque présent dans le mélange est très soluble dans l'eau. Un minimum d'eau est à utiliser afin de solubiliser le minimum de paracétamol dans les eaux de rinçage, et de l'eau glacée pour abaisser encore la limite de solubilité.

- Quel est le but d'une recristallisation ?

Cette technique permet de purifier le paracétamol brut.

- Rappeler brièvement le principe de cette technique.

Le produit à purifier et les impuretés à éliminer sont solubles à chaud dans le solvant utilisé, mais à froid, seules les impuretés restent très solubles. Lorsque le mélange refroidit, seul le produit est alors recristallisé (les impuretés restent en solution) : le produit obtenu est alors pur.

- Commenter le chromatogramme obtenu. Le paracétamol synthétisé est-il pur ?

Le paracétamol synthétisé et purifié ne devrait montrer qu'une seule tache, à la même hauteur que celle du paracétamol commercial (même rapport frontal). Il sera alors considéré comme pur.

- Quelle autre méthode permettrait d'évaluer la pureté du paracétamol synthétisé ?

On peut aussi mesurer la température de fusion du solide obtenu sur un banc Köfler et la comparer à celle du paracétamol, soit 168 °C.

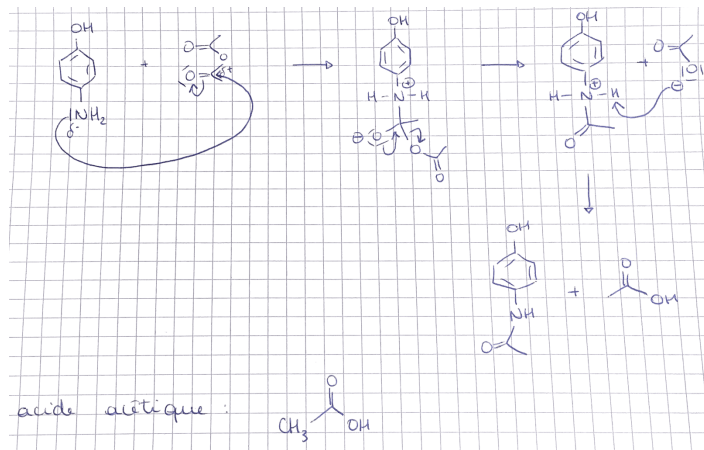
- Sur le montage, nom de tous les ustensiles ?

Réfrigérant à boules (rôle ? recondenser le solvant), ballon bicol, chauffe ballon, ampoule de coulée (ou d'addition. Rôle : contrôler la descente d'un réactif pour pas que ça coule d'un coup).

- Utilisation de la baguette en verre ? accélérer la cristallisation du paracétamol.
- Définition cristallisation ? faire un choc thermique pour changer l'état. Quand on diminue la température d'une espèce soluble, on diminue sa solubilité.
- Pourquoi sécher le produit ?

Il faut sécher le produit avant de mesurer sa température de fusion sinon, plein d'eau,  $T_f$  diminue.

- Mécanisme ?



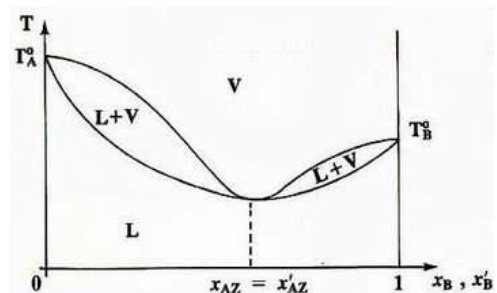
### Synthèse de l'acétate d'isoamyle :

- Qu'est-ce qu'un azéotrope ?

Un mélange **azéotrope** ou **azéotropique** (a privatif, du grec zêin bouillir et tropos manière de) est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe.

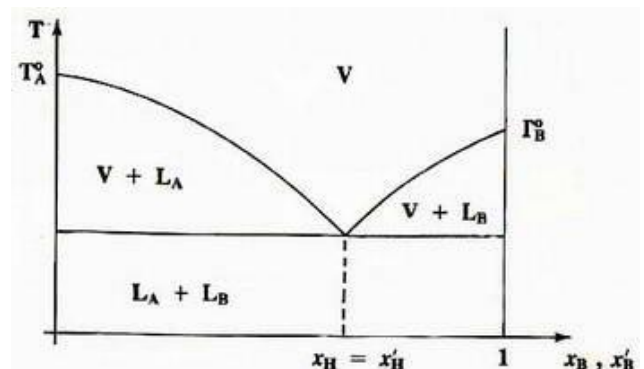
On peut citer quelques propriétés du point azéotrope :

- Sa courbe d'analyse thermique est analogue à la courbe d'analyse thermique d'un corps pur.
- La composition de l'azéotrope fluctue avec la pression.
- Le théorème de Gibbs-Konovalov sert à démontrer qu'au point azéotropique, la fraction molaire  $x_L$  liquide du composé A est égale à la fraction molaire  $x_V$  vapeur du composé A, c'est-à-dire :  $x_L(A) = x_V(A)$ .



- Qu'est-ce qu'un hétéroazéotrope ?

Deux liquides non miscibles entre eux



- Quelle quantité de matière avez vous introduit dans le ballon?
- Quel est le réactif limitant?
- Comment se débarrasser de l'acide éthanoïque quand on fait les lavages dans l'ampoule à décanter?



Eau salé : Dans l'eau les ions sont solvatés par liaison H. (ici les ions éthanoates (conjugués d'acide éthanoïque, réaction acide base avec les ions hydrogénocarbonates ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ))  
—> Lavage successif.

Si on a une mole d'acide et une mole d'alcool, combien obtient-on d'ester ? 2/3 d'ester, 2/3 d'eau, 1/3 acide, 1/3 alcool

- Est-ce pertinent de distiller l'acide éthanoïque ?

Chercher à voir la distillation de l'acide éthanoïque pas pertinent car normalement suite aux lavages successifs, l'acide éthanoïque est déjà parti.

APTS : acide fort

Dans l'eau les ions sont solvatés par liaison H.

- Pq le montage de Dean Stark a un meilleur rendement ? On élimine le produit qui est l'eau, et en éliminant un produit on accélère la formation des produits.
- Quelle est la loi et que dit-elle ? Le Chatelier = Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.
- Pq peser l'eau ? Si on introduit n mole d'un réactif limitant on obtient n mole d'eau ou n mole d'ester.

On est pas à reflux puisqu'on chauffe juste à  $50^\circ\text{C}$  et que les Teb sont autour de  $120^\circ\text{C}$ . Pression de vapeur saturante assez forte donc on met le montage à reflux pour éviter les odeurs.

*Abaissement point de fusion dû aux impuretés*

*Loi de la cryométrie : mq la présence d'une impureté abaisse le point de fusion —> cf thermodynamique leçon de physique.*

*A contient impureté B*

*Aliquide<sub>eq</sub> = A solide au pt de fusion*

*Potentiel chimique Aliquide =  $\mu(0)$*

*Truc avec fraction molaire  $x_a$*

*Pot (s) =  $\mu(0) * x_a$  = enthalpie de fusion qui va sortir*

*$x_b \rightarrow 0$*

*Log  $a_{xb} = \log x_b$*

*Abaissement pt de fusion  $T - T_f$  du produit pur est proportionnel à l'impureté*

*Chromato sur CM du 100 manip ne fonctionne pas !!!*

*Livre lycée ancien programme éluant hachette TS*

*On utilise de l'eau salé pour ne pas avoir d'émulsion (du a une densité plus haute 1,3 par rapport à l'eau 1) on appelle cela un relargage.*

# LC 02: Séparation et purifications

## contrôle de pureté

Niveau: Lycée

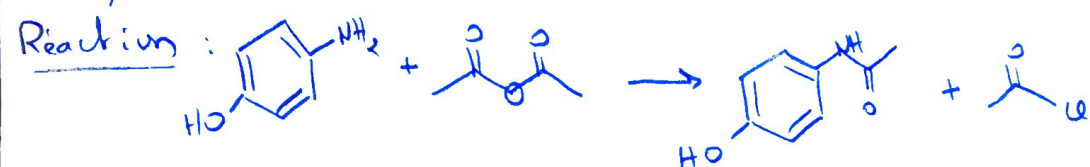
PR: - Solvant, base organique, COT

Biblio: - 100 manip  
- Li Manichal  
- fiche RSI  
- Protocole syn  
paracétamol  
Autre éthyl  
Ac. Syn.

Intro: Pureté et séparat très important de l'industrie.

## I. Synthèse du paracétamol

### 1. Séparation. Essorage (solide-liquide)



⚠ Réactif corrosif → gant

Synthèse par chauffage à reflux

Filtration sur Büchner

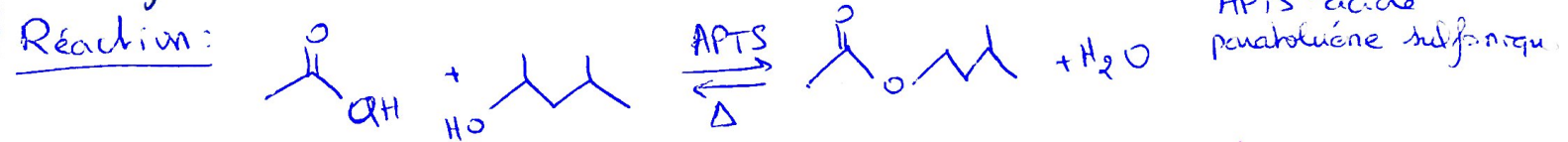
### 2. Recristallisation. Purification d'un solide

Solubilité des impuretés à chaud et à froid  
→ Solubiliser notre produit puis on le cristallise.  
→ Filtration pour récupérer notre solide.

### 3. Contrôle de pureté: COT et Banc Köfeler

- COT
- Banc Köfeler → vérification température de fusion

## II. Synthèse de l'acétate d'isoamyle



### 1. Séparation liquide-liquide: Ampoule à décanter

- 2 phases: séparation par la  $\rho$  de densité des liquides

Choix du solvant extracteur

→ récupérer la phase organique dans laquelle se trouve le produit  
la laver avec de l'eau → enlever les impuretés de la phase orga.

### 2. Purification d'un liquide: Distillation

$\neq$  des Températures d'ébullition →  $\neq$  produits,  $\neq$  parties.

### 3. Contrôle de pureté : indice de réfraction



Pechure de l'indice

$$n_{exp} = 1,4075$$

$$n_{tab} = 1,4003$$

Conclusion :

Séparat°	Pureté	Contrôle de pureté
F.P. & vide.	Réinstallat°	T de fusim.
Décolorat°	Distillat°	CCM
Extrait°		Indice optique
Distillat°		
Extrait°		