Sép **Séparations, purifications, contrôles de pureté**

LC 1

*Niveau : Lycée*

**Bibliographie :**

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

[2] André DURUPTHY, Thierry DULAURANS et al. *Physique Chimie, Terminale S enseignement*

*spécifique*. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745.

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

[4] Blanchard. *Chimie organique expérimentale.* P.301 (protocole)

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

**Expériences :**

Réaction de Cannizzaro :

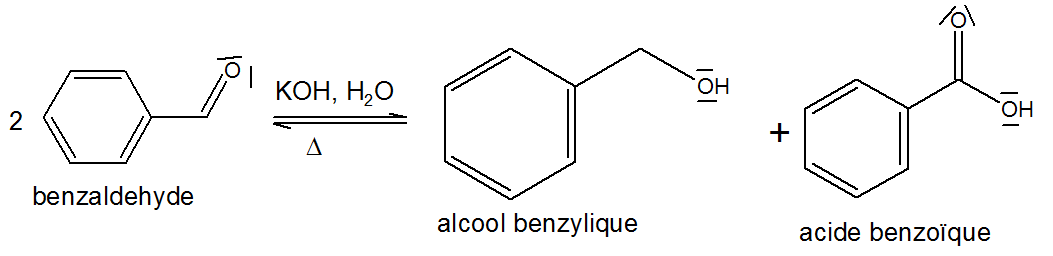
Blanchard p.301

Mesplède p.111 (protocole moins bon)

**Prérequis :**

* Représentation topologique des molécules (1ère S)
* CCM
* Montage à reflux

*Toute cette leçon repose sur la réaction de Cannizzaro[[1]](#footnote-1)*



**Introduction :**

Lors des cours de chimie organique, nous avons vu que certaine réaction chimique (élimination notamment) entraine la production d’au moins deux produits. Nous allons voir au cours de cette leçon comment séparer ces produits. Une fois isolés, nous verrons comment les purifier et quelles peuvent être les méthodes permettant de contrôler cette pureté.

Pour ce faire, nous nous placerons du point de vue d’un expérimentateur qui a réalisé la réaction de Cannizzaro (Diapo 2 – Diapo 3)

On a réalisé au préalable de cette leçon la réaction à l’aide d’un montage à reflux (protocole [1] p.111 et [4] p.301) jusqu’à l’étape de refroidissement.

Transition : à la fin de la réaction, on obtient un brut réactionnel composé de deux produits différents, qui ont des propriétés physiques différentes.

Le brut réactionnel est composé d’alcool benzylique (qui est plus soluble dans un solvant organique que dans l’eau) et d’ions benzoate (solubles en phase aqueuse). Comment séparer ces deux produits ?

1. **Séparations**
2. **Extraction liquide-liquide**

Définition : [2] p.499

Fonctionnement : non miscibilité des deux solvants et différence de densité

*Densité de l’éther diéthylique : 0.713*

Diapo 4 : principe et fonctionnement de l’extraction liquide-liquide.

*Remarque : sur le schéma, la phase organique est au-dessus car densité plus faible que celle de l’eau.*

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/extraction-liquide-liquide-et-sechage-896>

* Passer cette vidéo en vitesse double (réalisation de l’extraction liquide-liquide du diiode aqueux par du cyclohexane)
* Temps utile jusqu’à 2 :40 (test de la goutte d’eau inutile à présenter)

**Organisation : avant le début de la leçon, on a déjà effectué une ou deux extraction pour n’en faire plus qu’une face au jury. Il faut donc bien expliquer ce qui est contenu dans les différentes phases et ce que l’on souhaite extraire.**

**Expérience : extraction liquide-liquide**

*Voir la fiche ASB pour comprendre pourquoi plusieurs extractions sont plus efficaces qu’une unique extraction.*

**Transition :**

**Maintenant, on a deux phases :**

**Une organique qui contient l’alcool benzylique (produit d’intérêt), l’éther diéthylique (solvant) et d’éventuelles traces d’eau**

**Une aqueuse, qui contient les ions benzoates et de l’eau (solvant)**

1. **Traitement de la phase organique**

On a lavé la phase organique.

Séchage de la phase organique (pour supprimer les traces éventuelles d’eau) à l’aide de sulfate de magnésium anhydre jusqu’à voir la pulvérulence dans un erlenmeyer.

Filtration simple pour retirer le sulfate de magnésium, on récupère donc l’alcool benzylique (produit d’intérêt) et de l’éther diéthylique (solvant)

Pour retirer le solvant, on passe le mélange à l’évaporateur rotatif.

**Organisation : on récupèrera lors de la préparation une partie de la phase organique qu’on sèchera et on évaporera le solvant à l’évaporateur rotatif. On se servira de ça pour contrôler la pureté de l’alcool benzylique.**

**expérience : séchage d’une partie de la phase organique puis filtration simple.**

1. **Traitement de la phase aqueuse**

Pour le moment, les ions benzoates sont dissous dans l’eau. On peut les faire précipiter afin de les séparer du solvant (l’eau). Dans la réaction étudiée, ceci est fait en plaçant la solution dans un bain de glace et en ajoutant de l’acide chlorhydrique.

Une fois, un solide apparu, on effectue un essorage sous Buchner car c’est le solide qui nous intéresse.

Diapo 5 : Fonctionnement de l’essorage sous Buchner

<https://www.youtube.com/watch?v=C5V2lP4Rhgc>

Séchage à l’étuve pour supprimer les traces éventuelles d’eau.

**Expérience : acidification de la phase aqueuse (on aura en préparation, mesuré le volume nécessaire à la précipitation. Essorage sous Büchner de la phase aqueuse pour isoler le solide.**

*Remarque : on ajoute de l’acide concentré pour éviter d’apporter trop d’eau.*

Schéma récapitulatif à faire au tableau :

Extraction

liq-liq

Phase organique :

Alcool benzylique

Ether diéthylique

Eau (traces)

Phase organique :

Alcool benzylique

Ether diéthylique

Sulfate (solide)

Séchage

Brut réactionnel :

Alcool benzylique

Ions benzoates

Eau

Filtration

Evaporation

Phase aqueuse :

Ions benzoates

Eau

**Produit d’intérêt :**

**Alcool benzylique**

Précipitation

**Produit d’intérêt :**

**Acide benzoïque**

Acide benzoïque (solide)

Eau (liq)

Essorage

Transition : On a maintenant réussi à isoler nos produits d’intérêt. Comment s’assurer que les produits obtenus sont purs et sont bien ce qu’on attend.

1. **Contrôle de pureté**
2. **Chromatographie sur couche mince (CCM)**

Principe de la CCM, les interactions entre éluant, phase stationnaire et produits étant différentes, les produits vont se séparer par lors de l’élution.

**Expérience : réalisation d’une ccm**

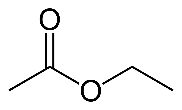
**Produits à déposer : alcool benzylique pur, phase organique, benzaldéhyde, acide benzoïque et solide extrait de la phase aqueuse (dissous dans l’éluant) (Diapo 6)**

**éluant : cyclohexane et éthanoate d’éthyle : 5/6 et 1/6**

Faire au tableau une représentation de la CCM obtenue pour identifier le résultat. (Slide)

*Le solvant étant apolaire on s’attend à ce que les molécules les plus apolaires migrent le plus.*

*Dans les handbook, on trouve les valeurs des moments dipolaires du benzaldéhyde (3.0 D) et de l’alcool benzylique (1,171 +/- 0,09 D) mais on ne trouve pas celui de l’acide benzoïque.*

*Ethanoate d’éthyle :* 

1. **Autres techniques**

Mesure de la température de fusion (on peut le faire pour l’acide benzoïque non recristallisé)

(Diapo 7)

Mesure de l’indice de réfraction au réfractomètre pour des produits liquides (Diapo 8)

**Expérience : Mesure sur banc Köfler de la température de fusion de l’acide benzoïque non recristallisé : si la température de fusion est inférieure à la température tabulée : présence d’impuretés donc produit non pur (abaissement cryoscopique) (Diapo 7)**

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/film-utilisation-du-banc-kofler-pour-mesurer-une-temperature-fusion-933>

Transition : À l’aide de la CCM et de la température de fusion, on est capable de dire si le produit est pur ou pas. S’il ne l’est pas, on peut chercher à le purifier.

*Dans notre cas, l’alcool benzylique est sans doute pur, ou il reste de l’éther diéthylique. Dans ce cas, il faut placer la phase organique de nouveau à l’évaporateur rotatif[[2]](#footnote-2).*

*Cependant, l’acide benzoïque n’est sans à priori pas pur. Il faut donc procéder à une purification.*

1. **Les méthodes de purification**
2. **La recristallisation : purification des solides**

Purification : def [5] p.494

Si le composé est solide et qu’il renferme des impuretés (comme cela peut être le cas de l’acide benzoïque), on procède à une recristallisation.

Objectif : À l’aide d’un montage à reflux, on place le solide dans un minimum de solvant choisi de sorte que :

* Produit et impuretés soient solubles à chaud,
* Produit insoluble à froid,
* Impuretés solubles à froid.

On ajoute un minimum de solvant pour dissoudre tout le solide. Le refroidissement doit se faire lentement pour que les cristaux se forment proprement. (Diapo 9)

Principe : [5] p.494 et [2] p.499

1. **La distillation : purification des liquides**

Discussion autour des distillations simple et fractionnée [2]p.499 et [3]

Schéma : Diapo 10

**Conclusion :**

Nous avons vu sur un exemple de réaction organique (réaction de Cannizzaro) les différentes étapes permettant de séparer et de purifier les différents produits issus de la réaction.

Ouverture(s) possibles :

* Spectroscopie : contrôle de pureté plus poussé car permet une identification totale de la molécule en déterminant ses fonctions (spectroscopie IR) et le positionnement de ses protons (spectroscopie RMN)
* Difficulté d’isoler deux énantiomères car ils ont les mêmes propriétés physiques et chimiques (sauf sur la lumière polarisée mais cela ne permet pas de les isoler) : utilisation d’agents chiraux pour former des diastéréoisomères qui sont eux séparables.

1. Stanislao Cannizzaro (1826-1910) est un chimiste italien [↑](#footnote-ref-1)
2. Une façon de savoir s’il n’y a plus de solvant, c’est de peser de façon régulière le ballon. Si sa masse n’évolue plus, alors il n’y a plus de solvant. [↑](#footnote-ref-2)