

LC7 – SÉPARATIONS, PURIFICATIONS, CONTRÔLES DE PURETÉ (LYCÉE)

15 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : Terminale STL

Prérequis

➤ Loi de Beer-Lambert

Expériences

☞ Réaction de Cannizzaro : dismutation du benzaldehyde

Table des matières

1	Séparation des espèces	2
1.1	Décantation	2
1.2	Filtration	2
2	Purification	2
2.1	Recristallisation	2
2.2	Distillation	2
3	Caractérisation	2
3.1	Banc köfler	2
3.2	Chromatographie sur couche mince	3
3.3	Réfractomètre	3

FIGURE 1 – Programme terminale STL

Introduction

Faire la synthèse d'un produit d'intérêt, c'est bien. Mais le purifier et contrôler sa pureté, c'est mieux !

Le fil rouge de cette leçon sera la réaction de cannizzaro : la dismutation du benzaldéhyde.

On réalise l'expérience décrite en préparation. On présente au jury le résultat de la synthèse : une solution aqueuse contenant de l'acide benzoïque, et l'alcool benzylique et éventuellement le benzaldéhyde n'ayant pas réagit.

1 Séparation des espèces

1.1 Décantation

On réalise la séparation des deux espèces d'intérêt. L'alcool est beaucoup plus miscible dans l'éther diéthylique que dans l'eau : il ira en phase organique. L'acide lui reste en phase aqueuse.

On montre l'utilisation de l'ampoule à décanter. On sèche la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre.

1.2 Filtration

On refroidit et on acidifie la phase aqueuse de manière à faire précipiter l'acide benzoïque (il peut être nécessaire de déclencher la cristallisation en frottant/agitant).

On montre ensuite la technique de filtration sur büchner. On récupère le solide d'un côté, le filtrat de l'autre.

Il faut ensuite laisser sécher le solide (en avoir prévu d'avance en préparation pour avoir de l'acide a peu près sec pour la caractérisation).

2 Purification

2.1 Recristallisation

On ne fait pas la technique devant le jury, mais on la présente. L'acide solide mis de côté durant la préparation peut avoir été recristallisé.

Le principe de la recristallisation est le suivant : le cristal d'acide est insoluble à froid, mais soluble à chaud. S'il y a des impuretés prisonnière du cristal (ici de l'alcool), celles-ci peuvent être soluble à chaud et à froid. Quand on chauffe, tout passe en phase aqueuse. En refroidissant doucement, seul l'acide cristallise, l'alcool reste en phase aqueuse. On a ainsi augmenter la pureté de notre produit.

2.2 Distillation

L'alcool, lui est désormais présent dans la phase organique. Pour le récupérer, on réalise une distillation (on ne le fait pas devant le jury, mais on parle de la technique).

Le principe est simple : l'éther est plus volatil que l'alcool. Ainsi, si on chauffe un mélange éther/alcool, les vapeurs sont plus concentrée en éther que la solution d'origine. Les vapeurs d'éther sont recondensées pour former le distillat.

Pour augmenter l'efficacité de la distillation, on réalise une distillation fractionnée (ce qui revient à faire plein de distillation en série).

On peut peut-être montrer un diagramme binaire ? Peut être trop haut niveau pour du lycée.

On peut demander à un technicien de passer la solution organique sous évaporateur rotatif, qui est un système de distillation particulier.

3 Caractérisation

3.1 Banc köfler

Pour contrôler la pureté de l'acide, on peut vérifier sa température de fusion sur un banc köfler. Si le produit n'est pas pur, la température de fusion sera inférieure à celle prévue.

3.2 Chromatographie sur couche mince

On peut contrôler la pureté d'un produit en phase organique grâce à une ccm. On plonge la plaque dans un éluant qui va alors remonté dans la couche mince (souvent un gel de silice). Il va entraîner avec lui les produits, qui arriveront à différentes hauteurs selon l'espèce.

On place sur la CCM une goutte de la solution organique (ether et alcool), et une goutte de benzaldéhyde. On place la plaque dans du dichlorométhane. On révèle ensuite la plaque sous lampe UV.

Selon la pureté de la phase organique, on verra une seule tâche correspondant à l'alcool, ou bien deux tâches, une pour l'alcool, l'autre pour le benzaldéhyde n'ayant pas réagit

3.3 Réfractomètre

Si on a le temps, on peut vérifier l'indice de réfraction de l'alcool (après distillation). L'indice de réfraction de l'alcool est de 1.539, tandis que celui du benzaldéhyde est de 1.545.

Conclusion

On a pu aujourd'hui avec une seule expérience mettre en évidence une grande variété de techniques qui sont utilisées quotidiennement par les chimistes pour isoler les produits d'une synthèse, que ce soit pour analyser ceux-ci, les extraire d'un milieu réactionnel ou les purifier. De plus, on a vu que chaque technique était associée à une situation bien spécifique, notamment du point de vue des propriétés physico-chimiques des composés mis en jeu. Pour une synthèse donnée, il faudra donc toujours s'intéresser plus en détail aux divers composés pour choisir ce qui doit être fait.

Remarque : On ne parle pas de spectre (IR, RMN). Lire deux trois trucs dessus car il y aura surement des questions !

Annexe

Protocole expérimental (100 manipulations de chimie, Mesplède & Saluzzo)

Manipulation n°27

III Réaction de dismutation des aldéhydes non énolisables

Objectifs

Montrer que les aldéhydes non énolisables peuvent, en milieu basique, se dismuter.
Illustration de différentes techniques de purification et de séparation.
Illustrer un mécanisme d'addition nucléophile

Réaction

Benzaldéhyde (1) Alcool benzylique (2) Acide benzoïque (3)

Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Entonnoir en verre	Claisen	Cuve de CCM
Entonnoir à poudre	Ampoule à decanter	Séparateur 3 branches	Lampe U.V.
Ballon bicol (100 mL)	Erlens	3 ballons 10 mL	I.R.
Ampoule de coulée	Béchers	Thermomètre	Büchi ou tube de Thiele
Réfrigérant ascendant	Bain réfrigérant	Torion	
Bain-marie	Evaporateur rotatif	Piège	
Plaque magnétique	Ballon monocol	Trompe à eau	
Chauffante	Büchner ou fritté		
Élévateur	Fiole à vide		
Barreau aimanté	Joint d'étanchéité		
	Trompe à eau		

Composé	M	Quantité	mmol	T _{eb} (°C)	d ₄ ²⁰	T _f (°C)	n _D ²⁰
(1)	106,13	2,1 g	19,79	179	1,04 ¹⁰	-26	1,545
KOH	56,11	1,75 g	31,2	1320		360	
(2)	108,14			205,3	1,04 ²⁴	-15	1,539
(3)	122,12					122,4 100(déc)	
H ₂ O	74,12			34,5	0,7138 ²⁰	-116	
HCl conc		≈ 3 mL					

• Mode opératoire*La réaction de dismutation :*

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 1,75 g d'hydroxyde de potassium en pastilles puis 2 mL d'eau. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique, jusqu'à dissolution. Sans attendre que la chaleur de dissolution de la potasse ne se soit dissipée, et toujours en agitant vigoureusement, ajouter, goutte à goutte, 2 mL de benzaldéhyde. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à l'aide d'un bain-marie (~100°C), pendant une heure. Au bout de ce laps de temps, le mélange réactionnel doit avoir pris en masse.

Séparation des produits :

Après refroidissement, ajouter, par l'ampoule de coulée, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le solide formé. Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec un peu d'eau qui sera versée dans l'ampoule. Ajouter 20 mL d'éther puis extraire.

La phase aqueuse est transférée dans un grand becher refroidi à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH = 1, tout en agitant (environ 2,7 mL si HCl 37% ou environ 3 mL si HCl 33%). Un précipité blanc d'acide benzoïque se forme peu à peu. Celui-ci est filtré sur Büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du Büchner). Sécher le solide.

Peser et déterminer le rendement.

La phase organique contient l'alcool benzylique et éventuellement l'aldéhyde n'ayant pas réagi. Sécher cette phase avec du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Prélever quelques gouttes de cette solution pour la CCM. Evaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Peser et déterminer le rendement brut.

• Purifications

Pour l'acide benzoïque : recristallisation avec de l'eau ou sublimation.

Pour l'alcool benzylique, distillation sous pression réduite (distillation qui ne peut s'effectuer que sur des quantités plus importantes que celles décrites dans le mode opératoire).

Autre possibilité de purification de l'alcool : éliminer le benzaldéhyde en le transformant en combinaison bisulfite. Dans une ampoule à décanter introduire 10 mL d'une solution saturée en métabisulfite de sodium et 10 mL d'éther. Agiter. La combinaison bisulfite formée avec le benzaldéhyde est soluble dans l'eau alors que l'alcool est soluble dans la phase étherée. Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium ou de magnésium. Filtrer, rincer le filtrat et évaporer le solvant sous vide.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thiele ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire car le produit se sublime).

- La caractérisation de l'alcool benzylique sera effectuée à l'aide d'une CCM : éluant CH₂Cl₂. Déposer sur la plaque le benzaldéhyde, la solution étherée d'alcool benzylique et le mélange des deux. Ainsi, il sera possible de déterminer qualitativement si la réaction est complète.

- IR : pour l'acide benzoïque, faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol. Pour le benzaldéhyde ou l'alcool benzylique, IR sur film. Comparer le spectre de l'acide benzoïque ou de l'alcool benzylique avec celui du benzaldéhyde.

Manipulations ■ 113

• **Remarques**

Pour des quantités plus importantes utiliser un agitateur mécanique.
 Si au bout d'une heure, le milieu réactionnel n'a pas pris en masse (solide : benzoate de sodium), alors la réaction n'est pas terminée.
 Méthodes de séparations : décantation, filtration, distillation (évaporation sous vide).
 Méthodes de purification : distillation, recristallisation, formation de la combinaison bisulfite, séchage sur sels anhydres.

• **Sécurité**

Le benzaldéhyde et l'acide benzoïque sont des composés nocifs par ingestion et par contact. L'alcool benzylique est nocif par inhalation, absorption ou par contact. La potasse et les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures (porter des gants). De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Pour tous ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment. L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment. Pour les sels de sulfates anhydres, éviter le contact avec la peau et les yeux.

• **Mécanisme réactionnel**

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}-\text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\text{H} \\
 \text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\text{H} + \text{Ph}-\text{CHO} \rightarrow \text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\text{H} + \text{Ph}-\text{CH}_2\text{O}^- \\
 \text{Ph}-\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}$$

The mechanism illustrates the Cannizzaro reaction. It begins with the nucleophilic attack of a hydroxide ion (OH^-) on the carbonyl carbon of benzaldehyde ($\text{Ph}-\text{CHO}$), forming a tetrahedral intermediate ($\text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\text{H}$). This intermediate then undergoes a hydride transfer to a second molecule of benzaldehyde, resulting in a benzoate ion ($\text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\text{H}$) and a benzyloxide ion ($\text{Ph}-\text{CH}_2\text{O}^-$). Finally, the benzyloxide ion is protonated to yield benzyl alcohol ($\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH}$).