

Séparations, purifications et contrôles de pureté

Niveau : Lycée

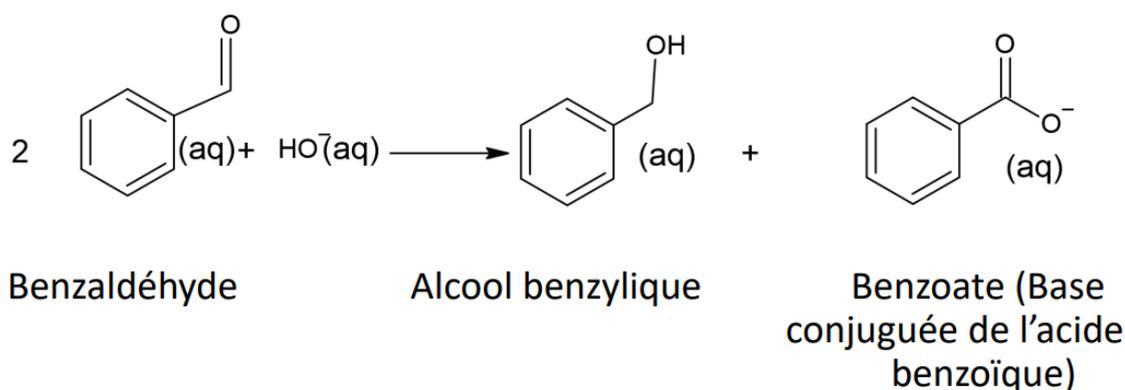
Prérequis : réactions acides-bases, solubilité, interactions de Van der Waals, CCM

Introduction

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.

Réaction de Cannizzaro



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...

I Séparation

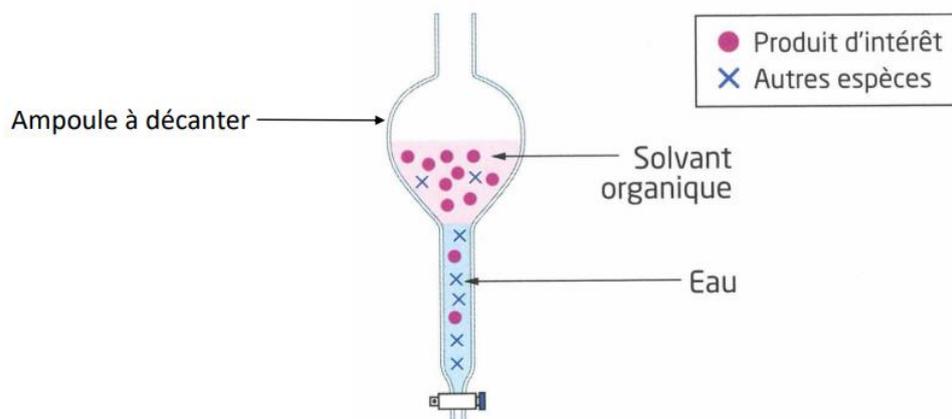
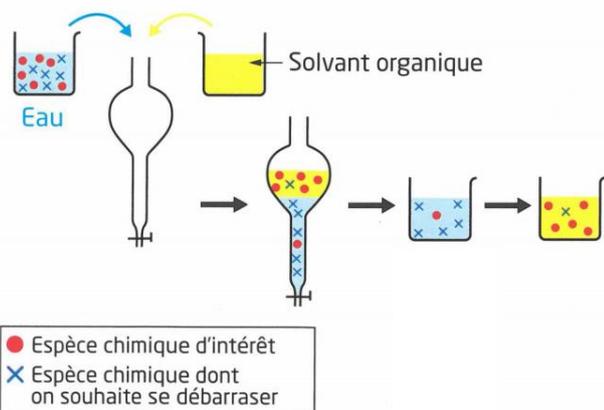
Si on veut l'acide benzoïque, il faut le séparer du mélange dans un premier temps. On va profiter d'une propriété : l'ion benzoate est plus soluble dans l'eau qu'en phase organique, contrairement à l'alcool benzylique.

1) Extraction liquide-liquide

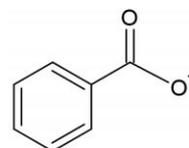
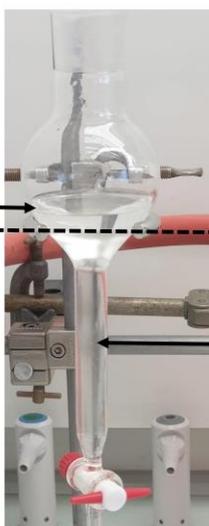
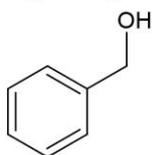
Lorsqu'une espèce chimique est plus soluble qu'une autre, on peut réaliser une extraction liquide-liquide. Dans le cas de notre protocole, on veut récupérer la phase aqueuse dans laquelle se situe le benzoate.

Extraction liquide-liquide : principe

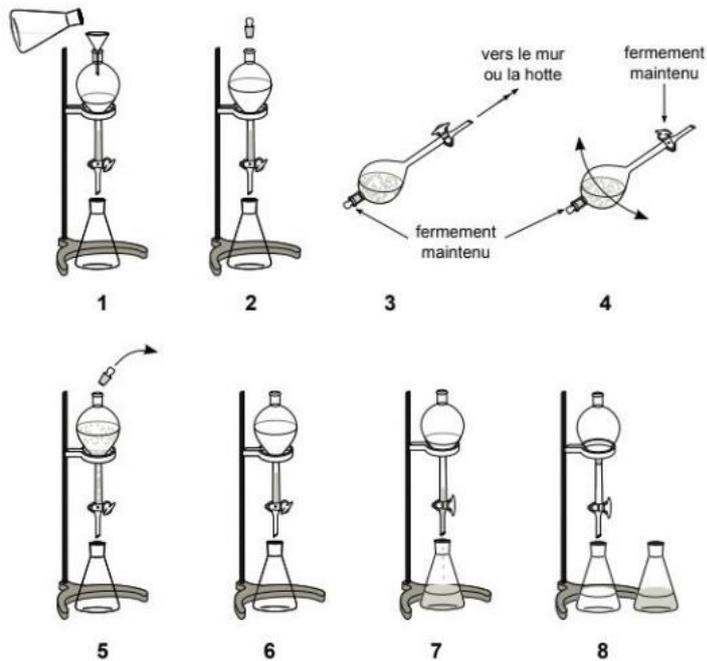
■ Extraction d'une phase aqueuse avec un solvant organique



Alcool benzylique dans l'éther (phase organique)



Benzoate dans l'eau (phase aqueuse)



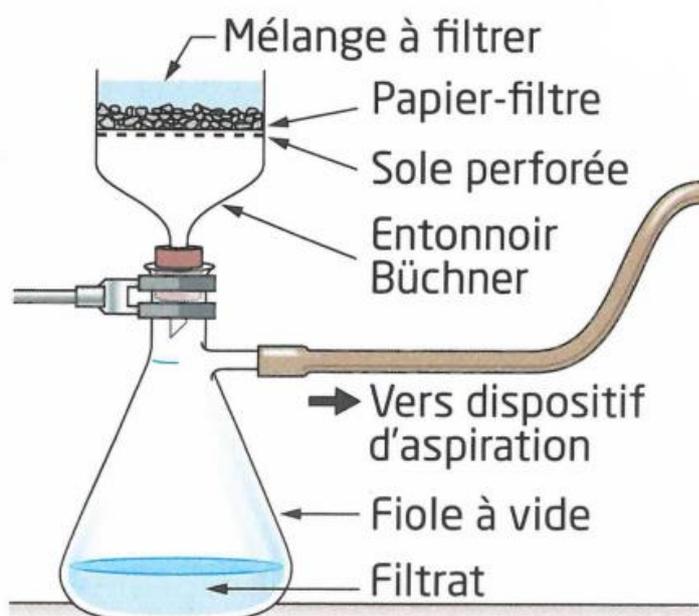
Remarque : -la phase en bas de l'ampoule est la plus dense, ce n'est pas forcément la phase aqueuse

-les deux solvants doivent être non miscibles, sinon on ne peut pas les séparer

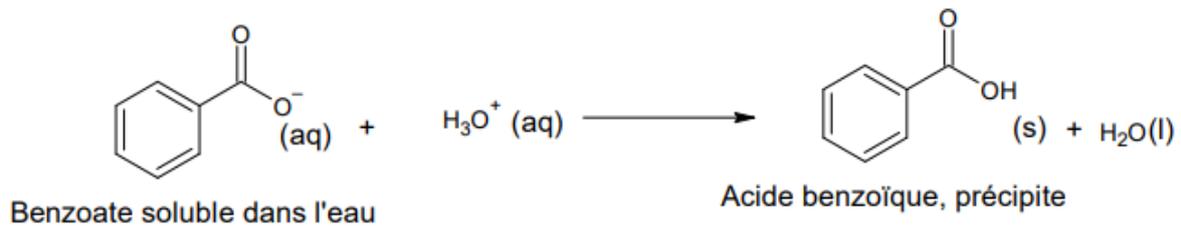
On a récupéré une phase aqueuse de benzoate. Afin de récupérer l'acide benzoïque, il reste deux étapes : transformer le benzoate et séparer le solide (acide benzoïque) de l'eau.

2) Séparation solide-liquide

Lorsqu'un solide est non (ou peu) soluble dans un solvant, on peut réaliser un essorage : on sépare le solide du liquide.



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.



Après essorage, on obtient un solide blanc dans le filtre Buchner : l'acide benzoïque.

Cependant, qu'est-ce qui nous dit que le produit obtenu est pur ?

II Contrôle de pureté

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, réactifs...). Pour mesurer cette température, on utilise un banc Kofler.

Expérience : banc Kofler acide benzoïque, $T_{\text{fus}} = 122^{\circ}\text{C}$

2) Chromatographie sur couche mince

La CCM peut être utilisée pour comparer la composition de deux espèces (présence de colorants d'une espèce par exemple). Ici on va utiliser la CCM pour contrôler la pureté d'un produit : il suffit de le comparer aux potentielles impuretés.

Chromatographie sur couche mince

Légende :

A : Benzaldéhyde

B : Alcool benzylique

C : Acide benzoïque

S: Solide après filtration

Ligne de dépôt



Expérience : CCM, éluant : 4/6 acétate d'éthyle/cyclohexane

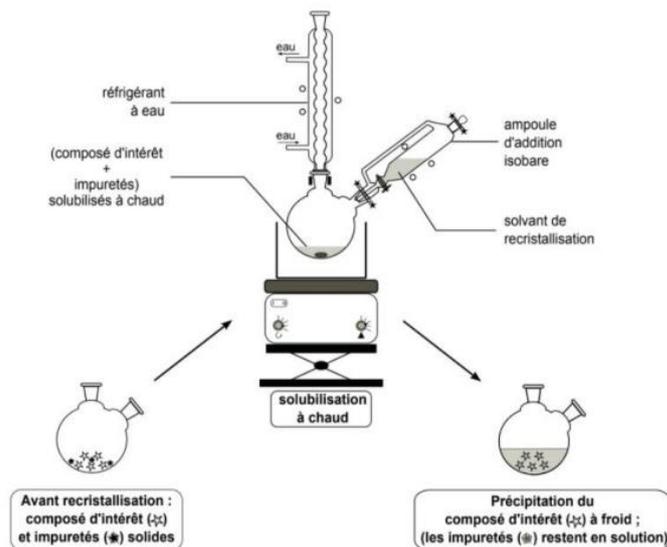
Pour rappel, la CCM repose sur la différence d'affinité entre les composés qu'on veut séparer à l'égard de deux phases : la phase stationnaire (silice) et la phase mobile (l'éluant). Si une espèce possède une seule tache alors elle est pure et si deux espèces montent à la même hauteur alors elles sont identiques.

En fait, il reste toujours quelques impuretés dans le produit, il convient donc de le purifier.

III Purification

Pour purifier un solide, on utilise la technique de recristallisation.

Recristallisation



On chauffe à reflux pour atteindre le maximum de solubilité, en utilisant le moins de solvant possible pour éviter de perdre du solide à froid (on suppose que la solubilité est une fonction croissante de la température, 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
- $T_{fus}(\text{solide}) > T_{éb}(\text{solvant})$
- Pas de réaction chimique

Ici, on prend l'eau comme solvant.

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).

Bibliographie

-Techniques expérimentales en chimie, Dunod

-Physique-chimie enseignement de spécialité, première générale, Nathan

-Fiches expérimentales STL :

<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/course/view.php?id=46§ion=2>

Réaction de Cannizzaro

Dans un erlenmeyer de 25 mL plongé dans un bain de glace et posé sur un agitateur magnétique, on dissout 5g d'hydroxyde de potassium dans 5 mL d'eau (régler l'agitation de façon à éviter les projections). Quand la solution est homogène et à température ambiante, elle est versée dans le ballon de 25 mL placé sur l'agitateur magnétique chauffant. On prélève 5 mL de benzaldéhyde à la pipette jaugée, on les introduit dans le ballon et on adapte le réfrigérant sur le ballon. Le mélange blanchâtre est porté à reflux, sous agitation vigoureuse, pendant 1h30. Une fois la réaction terminée, on coupe le chauffage. Ensuite on verse 5 à 10 mL d'eau jusqu'à obtention d'une solution homogène. On laisse revenir à température ambiante et on extrait avec plusieurs portions de 15 mL d'éther diéthylique (phase organique au-dessus de la phase aqueuse). On récupère la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 50 mL qu'on refroidit dans un bain de glace. On l'acidifie avec HCl concentré (la réaction est exothermique). A pH = 6, un solide blanc apparaît. On laisse reposer quelques instants et on filtre sur Büchner. On lave les cristaux d'acide benzoïque obtenus à l'eau froide puis on les sèche (plaque poreuse).

Questions

- Différence entre extraction liquide-liquide et lavage ?
→ On réalise un lavage après l'extraction.
- Différence entre ampoule de coulée et ampoule d'addition isobare ?
→ Non
- Pourquoi $T_{fus}(\text{solide}) > T_{éb}(\text{solvant})$?
→ Sinon on risque d'avoir un mélange d'espèces miscibles et on perd l'intérêt de la recristallisation.

- Qu'est-ce qu'une émulsion ? Que faire si ça arrive ?
- ➔ Des gouttes d'une phase dans l'autre, si ça arrive il faut soit agiter avec une baguette en verre, soit attendre.
- Exemple de phase organique plus dense que phase aqueuse ?
- ➔ Dichlorométhane
- Comment séparer des gaz ?
- ➔ On augmente la pression pour les rendre liquides et on distille.