

LC01 - Séparation, purification, contrôle de pureté (Lycée)

Clément (de la Salle et Colléaux)

17 juin 2020

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ↻ Techniques expérimentales en Chimie, **BCÉMQ** → Tous les gestes expérimentaux
- ↻ 100 manipulations de chimie, **Mesplède et Saluzzo** → La bible de la chimie expérimentale
- ↻ Chimie organique expérimentale, **Chavanne et Julien** → Pour tous les détails et savoir répondre aux questions, également pas mal de données
- ↻ Hachette TS 2012, **Duruphty** → synthèse du paracétamol p.492 (idée : reprendre le tableau en bas de page)

- ↻ vidéo pour filtration →
- ↻ vidéo pour hydrodistillation →
- ↻ site hydrodistillation →
- ↻ banc Kofler →
- ↻ montage à reflux →
- ↻ extraction liquide liquide →

Prérequis



Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Post-traitement d'un solide	2
1.1 Contexte : synthèse du paracétamol	2
1.2 Séparation : filtration BÜCHNER	3
1.3 Purification : recristallisation	4
1.4 Contrôle de pureté : CCM, IR, KOFLER	5
2 Post-traitement d'un liquide	6
2.1 Contexte : extraction d'un produit naturel, le limonène	6
2.2 Séparation : extraction / lavage / séchage / rotavap	7
2.3 Purification : distillation	8
2.4 Contrôle de pureté : Spectres, CCM, indice de réfraction, température d'ébullition	8

Introduction

En chimie organique, on est toujours amenés à obtenir un composant le plus pur possible. Ce composant peut-être issu d'une synthèse (par exemple pour un médoc, faut qu'il soit bien pur !), ou bien d'une extraction naturelle (caféine par exemple), c'est pour ça que dans un cas général, je dis "composant" et pas "produit". On a plusieurs manières de présenter cette leçon :

1. Plan "titre" :
 - Séparation
 - Purification
 - Contrôle de pureté
2. Plan diversifié :
 - Cas d'un liquide
 - Cas d'un solide

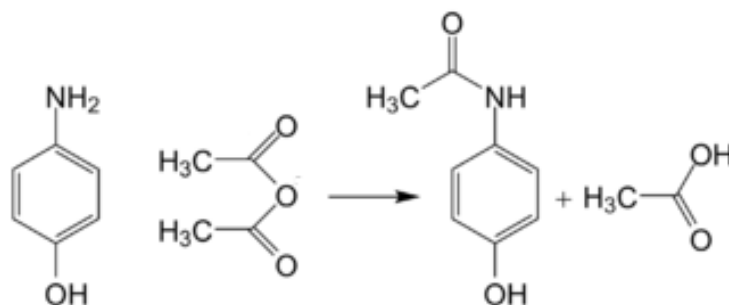
C'est pour la deuxième option que je penche perso. Notons que le but est clairement de montrer plein de techniques expérimentales, mais surtout de savoir les positionner et les contractualiser pour bien en dégager les buts.

| *Aller, passons à l'action !*

1 Post-traitement d'un solide

1.1 Contexte : synthèse du paracétamol

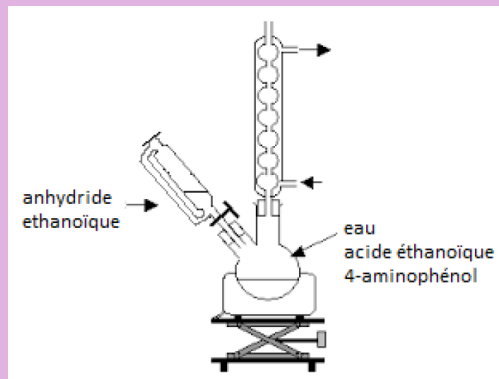
Ici, on cherche à traiter le produit d'une réaction de synthèse (le paracétamol). Cette synthèse a eu lieu en préparation.



Expérience : Synthèse du paracétamol

➤ Mesplède, p.125

⌚ 30 min



Quelques remarques par rapport au protocole :

- Diviser par 3 toutes les quantités
- Si fait au bain-marie, chauffer fort initialement l'eau (ou mettre de l'eau chauffée d'une bouilloire), avec un thermomètre pour contrôler la température et se rapprocher des 80 °C, il faut que le 4-aminophénol soit dissout avant l'ajout de l'anhydride
- Si le N-(4-hydroxyphényl)éthanamide n'a pas cristallisé après refroidissement, ne pas hésiter à gratter avec une baguette en verre (il faut entendre le crissement).

Remarques

- Le solvant utilisé est l'acide éthanoïque
- On peut faire la recristallisation dans la foulée, de toutes façons, on ne la fera pas en live
- Projeter les pictogrammes de danger pour chaque solvant utilisé dans la leçon !

Remarque

On utilise un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique pour deux raisons : il y aurait une réaction acide-base entre l'acide ($pK_a =$ à peu près) et l'amine ($pK_a = 9/10$ à peu près), et du coup l'amine n'est plus du tout un bon nucléophile et ne peut plus attaquer l'acide et de plus l'anhydride est plus électrophile que l'acide carboxylique via des effets mésomères attracteurs supplémentaires des oxygènes.

On a alors deux phases : celle qui nous intéresse, la phase solide et qui contient en majorité le produit voulu ; et la phase organique (liquide) qui ne contient presque que du solvant et sous-produit... Comment faire pour les séparer

1.2 Séparation : filtration BÜCHNER

🚩 *Chavanne, p.133*

Ici, on a une phase solide et une phase liquide. Chacun a déjà l'intuition de comment faire... Il faut utiliser un filtre !

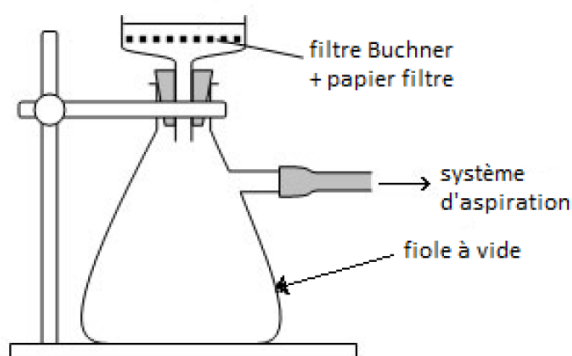
Définition : Séparation et filtration

En chimie, on dit qu'on fait une **séparation** lorsque l'on doit isoler une phase d'une autre. Lorsque l'on veut séparer une phase solide d'une phase liquide, on parle de **filtration**.

La filtration telle que tout le monde la connaît, c'est juste laisser la gravité faire son travail, mais on va voir comment il est possible d'aller plus vite grâce au **filtre BÜCHNER**.

Manip' : Filtration sur BÜCHNER

On filtre le solide obtenu en expliquant détaillant chaque point du montage, n'oublions pas que c'est la première fois que les élèves voient ça !



Mais jusque là, rien ne nous dit que notre solide est bien pur... On l'a synthétisé, puis séparé, mais il peut rester des impuretés !

1.3 Purification : recristallisation

↳ Chavanne, p.231

Définition : Purification

Procédé au cours duquel le produit doit être débarrassé des impuretés. Dans l'idéal, il s'agit d'isoler le produit pur.

C'est ainsi qu'il faut souvent recristalliser le produit. Le principe est le suivant :

Les solides sont souvent plus solubles dans des solvants chauds, on dissout alors le produit dans un solvant chaud. En refroidissant, le produit recristallise sous forme solide. Il y a alors trois possibilités :

1. Les impuretés sont insolubles à chaud (et à froid), alors il suffit de filtrer la solution chaude pour les retirer
2. Elles sont partiellement solubles à chaud et à froid, généralement la plus grande partie reste dissoute à froid et s'en ira donc dans le filtrat
3. Elles sont très solubles à chaud et pas à froid... Elles ont les mêmes propriétés que le produit ce qui rend la recristallisation inefficace

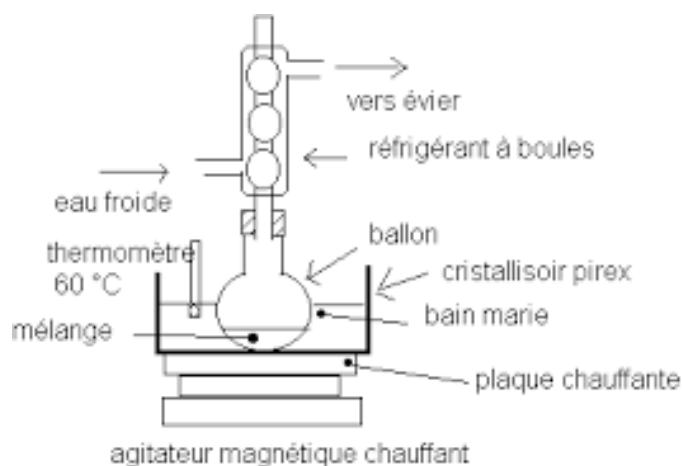
Remarque

Dans le cadre de la leçon, on peut se limiter à dire que les impuretés sont solubles à chaud comme à froid, et qu'elles peuvent ainsi partir avec le filtrat... Inutile de rentrer dans les détails de solubilité partielle pour un niveau lycée!

Vu ce fonctionnement, le choix du solvant semble être l'étape la plus importante. Voici quel sont les critères pour un bon solvant :

- Il ne doit pas réagir avec le produit
- La solubilité du produit doit être élevée à chaud et faible à froid (facteur 5 suffit)
- Les impuretés doivent être solubles à froid pour qu'elle restent en solution
-
- La température d'ébullition du solvant doit être inférieure au point de fusion du solide
- Le solvant doit être *green*... L'eau c'est cool!

Pas de recristallisation en live, mais un bon petit schéma et une petite vidéo ça fait pas de mal!
<https://www.youtube.com/watch?v=3wKTLfnSNs> à 3'41.



Voilà, normalement on a un truc pas trop mal... Mais comment vérifier que c'est bien le produit attendu ?
(Ça peut être important surtout pour les médoc!)

1.4 Contrôle de pureté : CCM, IR, KOFLER

↳ Chavanne, p.327

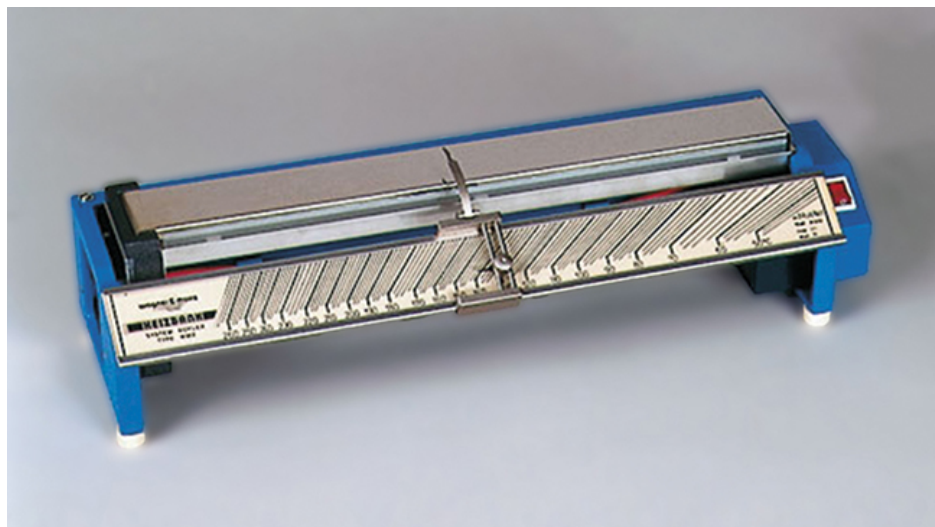
L'heure de vérité est venue... Est-ce qu'on a bien ce qu'on veut avoir? Pour caractériser la pureté d'un solide, on peut utiliser différentes méthodes :

- CCM
- Spectroscopie IR
- Température d'ébullition

C'est la dernière méthode que nous allons montrer aux élèves (parce que CCM raz-le-bol) et c'est trop long!

Manip' : Contrôle de la température d'ébullition

On utilise pour ça un banc KOFLER... Blablabla



À bien expliquer :

- Le fonctionnement du banc
- La présence d'impuretés a pour conséquence d'abaisser le point de fusion
- On a étalonné le banc en préparation
- On compare la valeur lue à des valeurs **tabulées**
- L'incertitude est de $\pm 2^\circ\text{C}$

Ensuite si le produit est pur, vient le calcul du rendement, à partir des masses molaires des réactifs et du produit, en pesant la masse obtenue, on remonte au rendement de la réaction.

Remarque

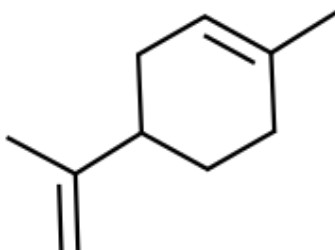
Ce calcul n'a évidemment de sens que si on a bien montré que le produit obtenu était pur.

2 Post-traitement d'un liquide

Bon bah on refait tous ça mais pour des liquides, histoire de montrer encore plus de techniques expérimentales!

2.1 Contexte : extraction d'un produit naturel, le limonène

Ici, pas de synthèse, on veut directement récupérer un composant présent naturellement dans l'écorce des oranges : le limonène.



Expérience : Extraction du limonène

☞ Mesplède, p.190

⊙ 2h

Il s'agit d'une **hydrodistillation**... Notes sur le protocole :

- L'ajout de sel permet d'augmenter la densité de la phase aqueuse et ainsi d'avoir rapidement une meilleure extraction lorsque la densité de la phase organique est trop proche de celle de l'eau
☞ *Chavanne, p.142*
- On peut aussi utiliser du cyclohexane à la place du dichlorométhane

2.2 Séparation : extraction / lavage / séchage / rotavap

Cette fois-ci, on n'obtient qu'une seule phase (aqueuse), mais dans le but de purifier (plus tard), on doit d'abord ajouter un solvant organique. On a alors, comme pour le solide, deux phases : une orga et un aqueuse. Le limonène a une plus grande affinité avec la phase organique, mais les impuretés sont mieux dans l'eau... Il va donc falloir mettre ces deux phases en contact (secouer) pour faire migrer le limonène de la phase aqueuse à la phase. Pour ça il existe les **ampoules à décanter**.

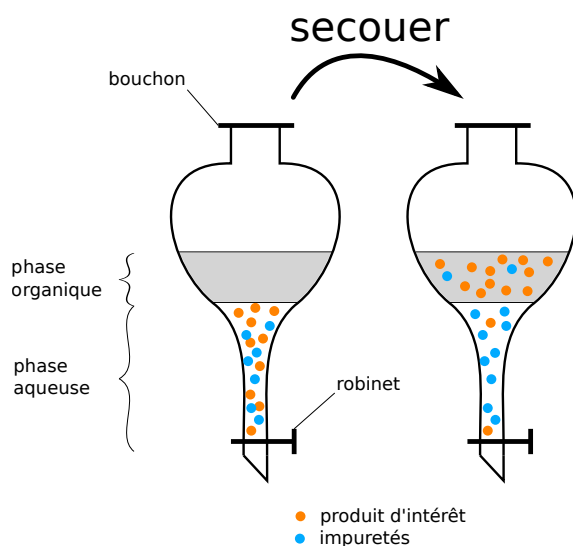


FIGURE 2.1 – Le limonène (orange) migre vers la phase organique tandis que les impuretés restent dans la phase aqueuse. On vide ensuite la phase aqueuse dans un bécher et on conserve la phase organique.

Manip' : Extraction

On fait l'extraction en live parce qu'on est sans peur... Blablabla, ce qu'il faut penser à dire :

- Expliquer le fonctionnement
- Penser à dégazer et à montrer comment faire
- On peut dire deux mots sur les lavages : comme les extractions sauf que le produit est déjà dans une phase organique et on fait passer seulement les impuretés dans la phase aqueuse.

Ensuite pour ne garder vraiment que le produit voulu sans solvant, on le place dans un **évaporateur rotatif**... On peut expliquer simplement que le but est d'éliminer le solvant en le faisant s'évaporer, mais pas besoin de détailler je pense.

2.3 Purification : distillation

Il est possible éventuellement de purifier le produit obtenu par distillation... Nous n'en ferons pas ici, surtout que l'extraction consistait déjà en une distillation.

2.4 Contrôle de pureté : Spectres, CCM, indice de réfraction, température d'ébullition

Comme pour les solides, il existe plusieurs manières de caractériser la pureté du produit obtenu. Nous allons faire une mesure de pouvoir rotatoire.

Manip' : Mesure du pouvoir rotatoire du limonène

On s'attend à une valeur $[\alpha]_D^{20} = 125.6$ pour du limonène pur

Conclusion

Techniques non évoquées :

- Séchage sur sulfate anhydre (bien que fait dans la deuxième expérience) ↗ *Chavanne, p.255*
- Extraction et purification par voie chimique ↗ *Chavanne, p.241* , on aurait pu caractériser le limonène par décoloration du dibrome en solution de dichlorométhane...

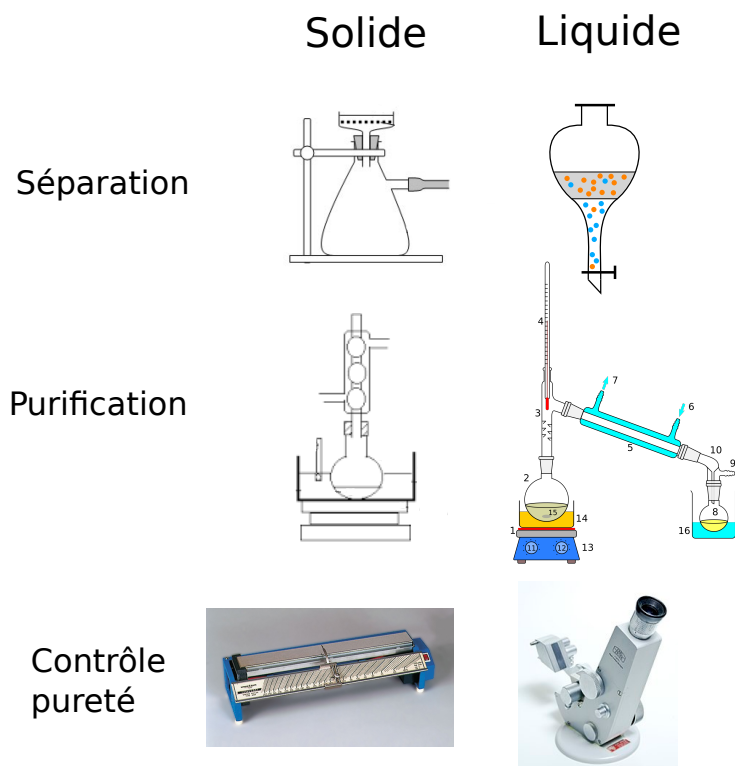


FIGURE 2.2 – Petit résumé des techniques employées pendant la leçon... Ce n'est pas un tableau général bien sûr, il est spécifique à ce que j'ai fait.