

Bibliographie :

- [1] DURANDEAU TS spécialité 2002
- [2] CHAVANNE de chimie organique expérimentale
- [3] PORTEU DE BUCHERE du CAPES (fiches à la fin)

Prérequis :

- Solubilité
 - Interactions de Van der Waals
 - Réactions acido-basiques
 - Constante d'équilibre
- + Molécules organiques**

– PLAN DE LA LEÇON –

I – Extraction de l'eugénol des clous de girofle

- I.1. Extraction de l'huile de clou de girofle par hydrodistillation [1,3]
- I.2. Isolement de l'eugénol [1,2]
 - I.2.a) Extraction liquide-liquide de l'huile de la phase aqueuse
 - I.2.b) Séparation de l'eugénol et des impuretés
 - I.2.c) Élimination des traces d'eau et du solvant
- I.3. Contrôles de pureté [2,3]
 - I.3.a) Chromatographie sur couche mince (CCM)
 - I.3.b) Réfractométrie

II – Production de l'aluminium à partir de la bauxite [1]

- III.1. Principe de l'extraction en tubes à essais
 - II.1.a) Précipitation de l'aluminium
 - II.1.b) Précipitation du fer
 - II.1.c) Test caractéristique des ions fer(III)
- III.2. Réalisation expérimentale

LC n° 5
SÉPARATIONS, PURIFICATIONS, CONTRÔLE DE PURETÉ (L)

Sciences physiques et chimiques en laboratoire – série STL – classe de terminale :

Séparation et purification

Notions et contenus
 Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.
 Solution saturée et notion de solubilité.
 Quotient de réaction et constants 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 agitage ;
- par solvant ;
- par précipitation.

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

Séparation et développement durable.

Analyses qualitatives et structurales

Notions et contenus
 Analyse qualitative : tests de reconnaissance, témoin.
 Analyse structurale : spectrométrie UV-visible, IR, RMN.

Thermodynamique

Diagrammes binaires.
 Distillation.

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 engendrent 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 ces 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 . Contrôler les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.
- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et relier celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

Capacités cognitives

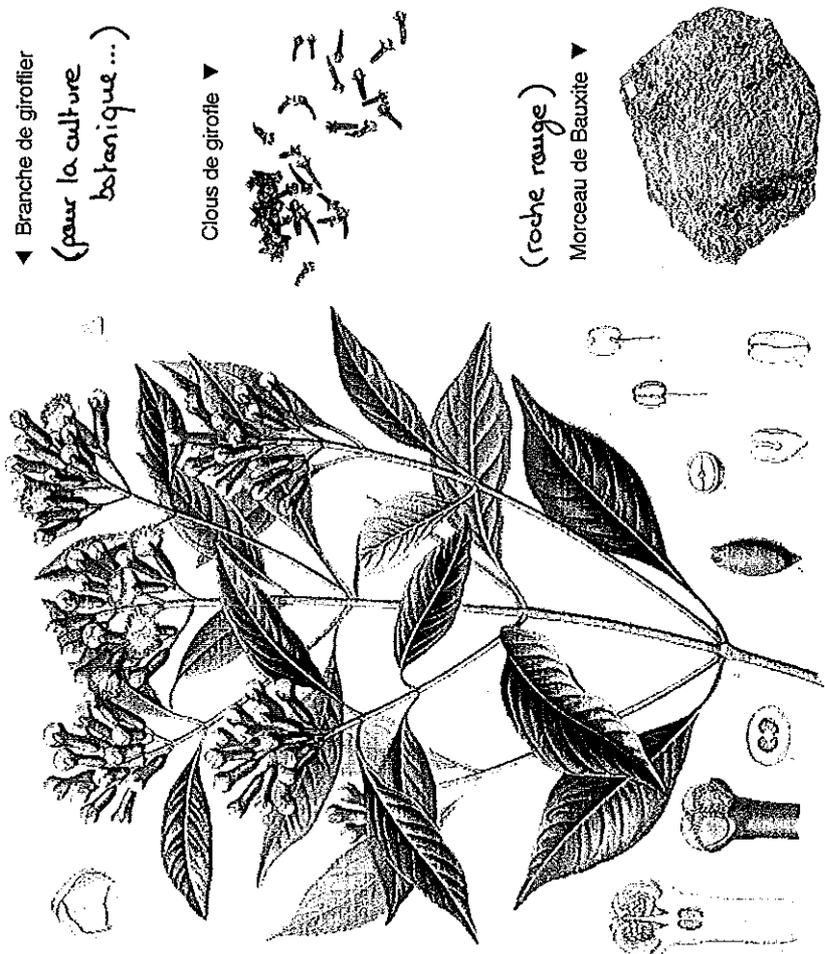
- À l'aide de tables de données, de spectres ou de logiciels :
 - Préparer un protocole d'analyse qualitative pour valider une hypothèse émise sur la présence d'une espèce chimique.
 - Exploiter des spectres UV-visible pour caractériser une espèce chimique et choisir une longueur d'onde d'analyse quantitative.
 - Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR.
 - Relier un aspect de RMN à une molécule donnée.

- Réaliser et légender le tracé d'un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire à partir des courbes d'analyse thermique et de la composition des phases liquide et gaz.
- Exploiter un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur pour identifier le composé le plus volatil et reconnaître la présence d'un azeotrope.
- Déduire d'un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur, la composition des premières bulles de vapeur formées.
- Prévoir la nature du distillat et du résidu d'une distillation fractionnée avec ou sans azeotrope.
- Analyser par réfraction la composition d'un mélange à partir d'une courbe d'étalement.
- Identifier les paramètres agissant sur le pouvoir séparateur des colonnes.
- Expliquer l'intérêt à réaliser une distillation sous pression réduite.
- Identifier dans un système complexe les éléments constituant la distillation.

Introduction

Pour obtenir un produit d'intérêt, le chimiste a deux possibilités : soit le synthétiser soit l'extraire depuis une substance naturelle. Dans les deux cas, à l'issue de l'étape de synthèse ou d'extraction, le produit doit être purifié (i.e. séparé des impuretés éventuelles qu'il renferme). Evidemment cette « pureté » tant recherchée doit être caractérisée.

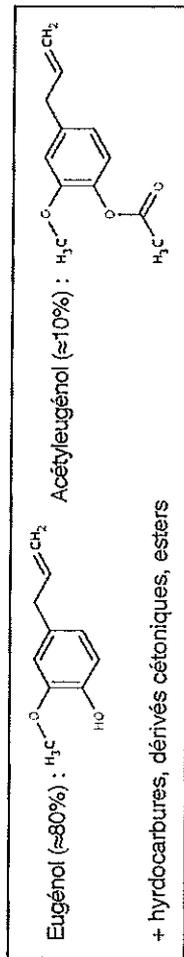
Au cours de cette leçon, nous allons étudier différentes techniques de séparation, purification et contrôle de pureté, en s'appuyant sur deux exemples particuliers, très complets et représentatifs de la réalité industrielle. Tout d'abord l'extraction de l'eugénol des clous de girofle, et enfin la production de l'aluminium à partir de la bauxite. Différentes techniques de contrôle de pureté seront présentées au fil de la leçon.



I - Extraction de l'eugénol des clous de girofle

De nombreux végétaux contiennent des substances odorantes, volatiles et peu solubles dans l'eau, appelées « huiles essentielles », ou encore « essences végétales ». Ces huiles essentielles sont connues depuis l'antiquité et demeurent encore aujourd'hui présentes partout dans notre quotidien (parfums d'ambiance, produits cosmétiques, etc...). Malgré la possibilité de synthétiser les molécules odorantes en laboratoire, l'extraction des huiles naturelles demeure extrêmement employée dans l'industrie chimique, d'autant plus que la mention « origine naturelle » est devenue un argument de vente très important.

Ici, on va s'intéresser spécifiquement aux clous de girofle, qui sont les bourgeons séchés, non éclos, du girofler et qui renferment l'huile essentielle des clous de girofle. Sa composition approximative est la suivante :



L'eugénol est couramment utilisé dans certains produits des domaines médical et en particulier dentaire en raison de ses propriétés anesthésiantes et antiseptiques (on le retrouve dans la composition de certains bains de bouches prescrits contre les infections). L'extraction de l'eugénol des clous de girofle représente donc un intérêt important, d'autant plus que sa synthèse est possible mais très coûteuse et complexe à mettre en œuvre (hautes températures).

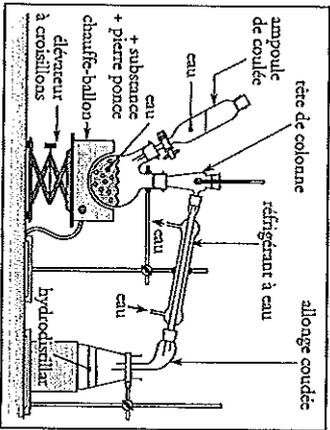
I.1. Extraction de l'huile de clou de girofle par hydrodistillation

Comment procéder pour extraire l'eugénol présent dans les clous de girofle ? L'eugénol pur étant un liquide qui bout à 255 °C, très peu soluble dans l'eau (car très peu polaire), cela semble représenter un réel défi !

C'est un montage d'hydrodistillation qui va nous permettre d'isoler dans un premier temps l'huile essentielle des clous de girofle. Il s'agit d'une technique d'extraction par distillation d'une ou de plusieurs espèces d'un mélange liquide hétérogène, donc constitué de deux phases non miscibles (ou partiellement miscibles), dans lequel la phase majoritaire est l'eau. Elle est couramment employée, et depuis des siècles, dans l'industrie des parfums et des arômes, pharmaceutique et alimentaire, pour l'extraction des huiles essentielles.

En outre, il s'agit d'une technique relativement simple, peu coûteuse à mettre en œuvre et ne nécessitant qu'une verrerie assez basique.

- Peser 15 g de clous de girofle entiers et les passer au mixeur (à priori plus efficace que le mortier). Les introduire dans un ballon bicoi de 250 ml.
 - Ajouter 200 ml d'eau distillée, rincer le mortier avec cette eau et la verser dans le ballon. Ajouter un barreau magnétique.
 - Placer le ballon dans un chauffe-ballon et le fixer à un support avec une pince. Adapter au ballon une tête de colonne muni d'un thermomètre. Mettre en place et fixer le réfrigérant à eau et l'allonge coude.
 - Adapter une ampoule de coude au second col, la remplir d'eau distillée afin de pouvoir en rajouter en cours d'opération.
 - Faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant et chauffer jusqu'à ébullition modérée. Recueillir l'hydrodistillat dans une éprouvette graduée marquée A.
 - Relever et noter la température en tête de colonne au cours de l'ébullition (régler à 100 °C).
 - Observer l'hydrodistillat obtenu au début, le trouble observé est dû à une émulsion.
 (*) Attention : Afin de pouvoir réaliser un contrôle de pureté par la suite nous avons prélevé quelques gouttes de la phase huileuse présente dans l'hydrodistillat à l'aide d'une pipette pasteur.



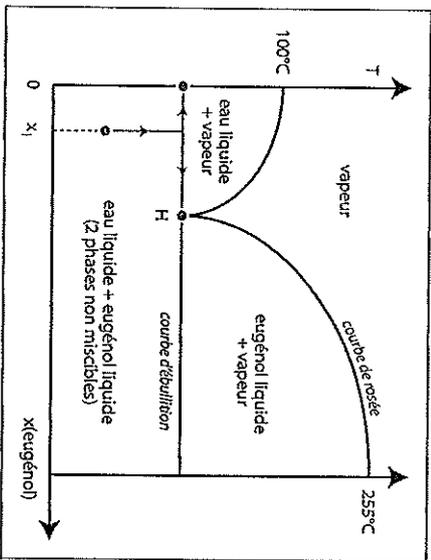
Rq : Pour extraire en totalité une espèce du mélange, il est nécessaire d'ajouter un grand volume d'eau au mélange initial (nous avons choisi de placer une ampoule de coude pour recharger en eau au cours de l'hydrodistillation si besoin).

Rq : De plus nous avons ajouté un barreau magnétique au sein du ballon afin d'avoir une meilleure répartition entre les constituants du mélange (phases aqueuse et organique, clous solides). Cela garantit une ébullition homogène.

Principe de fonctionnement de l'hydrodistillation :

A l'aide d'un diagramme binaire type eau / eugénol simplifié (voir ci-contre), nous allons mettre en évidence le fonctionnement de cette technique.

Typ : Pour simplifier, on néglige le rôle des clous solides et on considère qu'il n'y a dans le ballon qu'un mélange de deux phases liquides non miscibles, l'une étant l'eau, l'autre étant l'eugénol libéré par les clous de girofle (en très faible proportion, insaisissable à l'œil), et la vapeur.



Le diagramme binaire présente alors un point particulier nommé « hétéroazéotrope » et noté H. Que se passe-t-il exactement lors de l'extraction ? Le mélange bout à une température T_H constante d'environ ...°C (mesure expérimentalement). Dès le début de l'ébullition, la vapeur qui apparaît a une composition qui se lit, comme dans le cas des mélanges azéotropiques (prévoir), à l'intersection de la droite d'équation $T = T_H$ et de la courbe de rosée, c'est à dire la composition de l'hétéroazéotrope ! Puisqu'on reconstruit la vapeur directement le liquide qu'on récupère dans l'éprouvette est constitué des deux phases non miscibles, l'eugénol et l'eau, dont la proportion correspond à la composition de l'hétéroazéotrope.

Rq : Expérimentalement, on observe un troupeau qui signe la présence d'une émulsion (fines gouttelettes d'huile en suspension dans l'eau). Normalement, une simple décantation permet de séparer les phases aqueuse et huileuse.

Puisque la vapeur a toujours la composition azéotropique x_H → x_H le mélange de départ s'appauvrira inévitablement en eugénol, qui est extrait. Idéalement, si on laisse l'ébullition se poursuivre, l'eugénol disparaîtrait totalement du milieu réactionnel au bout d'un certain temps. Alors, toujours en omettant la présence de solide, on se retrouverait dans le ballon avec de l'eau pure, et la température d'ébullition passerait instantanément de T_H à 100°C, la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. C'est un moyen de savoir quand la totalité de l'eugénol disponible a été extrait.

Rq : Aucun enrichissement par élévation dans une colonne n'est envisageable, par exemple par distillation fractionnée (autre méthode de séparation/purification). En effet, comme indiqué précédemment, la composition de la vapeur possédée, quel qu'il s'agisse, la composition de l'hétéroazéotrope.

Retour sur les hypothèses :

En réalité, rappelons que la phase huileuse contient certes l'eugénol (90%), mais aussi de l'acétyl'eugénol (10%) et d'autres composés organiques minoritaires. Cela ne change pas grand chose au diagramme binaire, et strictement rien sur le principe de l'hydrodistillation. Il faut juste garder à l'esprit qu'on extrait l'eugénol conjointement avec l'acétyl'eugénol et les autres impuretés et donc que la phase huileuse est un mélange à purifier.

D'autre part, l'eugénol et l'eau sont quasiment non miscibles, mais seulement quasiment (cela se traduit par la présence de deux petites zones supplémentaires sur le diagramme binaire). La phase aqueuse récupérée contient donc un peu d'eugénol dissout dedans.

→ Le but de notre seconde partie est double : extraire l'eugénol de la phase aqueuse (extraction liquide-liquide), puis éliminer les impuretés (acétyl'eugénol et autres) de la phase organique (traitement acido-basique).

1.2. Isolement de l'eugéno

a) Extraction liquide-liquide de l'huile de la phase aqueuse :

Cette méthode consiste à faire passer une espèce dissoute (ici l'eugéno) d'un solvant (eau) vers un autre solvant non miscible avec le premier (le diéthyléther). Le principe repose sur l'équilibre dit « de partage » de l'espèce entre les deux solvants (eau et solvant organique).

L'équilibre est régi par une constante, nommée « constante de partage » et notée K , égale au rapport des concentrations de l'espèce dans chacun des solvants. Elle est en première approximation égale au rapport des solubilités de l'espèce dans chacun des solvants. Pour l'eugéno (idem impuretés) :

$$K = \frac{[\text{eugéno}]_{\text{éther}}}{[\text{eugéno}]_{\text{eau}}} \approx \frac{s(\text{eugéno})_{\text{éther}}}{s(\text{eugéno})_{\text{eau}}}$$

Ainsi le transfert d'une espèce d'un solvant donné vers un autre sera d'autant plus efficace que la différence de solubilité entre les deux solvants est importante.

On réalise l'extraction liquide-liquide à l'aide d'une ampoule à décanter. Une fois celle-ci fixée sur un support, on introduit successivement l'hydrodistillat (phases aqueuse et huileuse) auquel on ajoute 30 mL de solution saturée de chlorure de sodium puis 30 mL d'éther. On bouche l'ampoule, on l'agite vigoureusement en maintenant le bouchon vers le bas, une main sur le bouchon et une sur le robinet. On effectue alors un premier dégazage, ce qui permet de libérer l'excès de pression. On poursuit les phases alternées d'agitation et de dégazage, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de surpression. Tout ceci qui permet de réaliser une extraction la plus efficace possible. Ensuite on débouche et on laisse décanter.

Rq : La solubilité de l'huile essentielle étant encore moins importante dans l'eau salée que dans l'eau, le chlorure de sodium favorise la séparation des 2 phases : c'est le « relargage ». En effet les molécules d'eau solvotent préférentiellement les ions que les composés organiques, et se retrouvent donc indisponibles pour solvater l'eugéno.

Rq : **Choix du solvant organique** : le choix du solvant est crucial, en effet nous devons choisir un solvant très peu miscible avec l'eau. Nous utilisons ici l'éther diéthylique. Sa masse volumique 0.71 g.cm^{-3} (moins dense que l'eau) : la phase organique est donc au-dessus. Bien que rarement utilisable dans un procédé de fabrication, il est souvent employé au laboratoire en raison de son pouvoir de dissolution élevé et de son faible point d'ébullition ce qui le rend facile à éliminer (attention, il est très inflammable).

Rq : Un calcul simple (fait dans le Chavanne) permet de vérifier que pour un volume de solvant organique donné, il est plus efficace de réaliser plusieurs extractions avec des fractions de ce volume qu'une seule avec le volume total. Ici, par manque de temps, on ne réalise qu'une unique extraction devant le jury.

Une fois la décantation terminée, on remarque la présence de deux phases distinctes : la phase organique surmontée car moins dense que l'eau, et la phase aqueuse. On élimine alors cette dernière (qui devrait dans l'idéal, subir une seconde extraction) dans la poubelle.

- Éliminer la phase aqueuse (dans le protocole du Durandau, on réextrait une fois).

La phase organique contient alors en plus de l'éther, l'eugéno et l'acétyléugéno (et autres impuretés). On va chercher à les éliminer.

b) Séparation de l'eugéno et des impuretés par réaction acido-basique :

- A la phase organique restée dans l'ampoule à décanter, ajouter 40 mL de solution de soude à 2 mol/L (la encore, dans le Durandau, on répète deux fois l'opération). Agiter et laisser décanter.

L'eugéno est un phénol, noté Ar-OH , dont l'hydrogène du groupe alcool possède un caractère acide faible. On associe d'ailleurs à l'eugéno un pKa de l'ordre de 10. Sous l'action d'une solution de soude, celui-ci se transforme totalement en ion eugénolate, selon la réaction suivante :



Or, l'ion eugénolate, espèce chargée, est infiniment plus soluble dans l'eau que dans l'éther, d'où sa migration vers la phase aqueuse. En effet, l'eau solvate bien les espèces chargées, au contraire de l'éther. En revanche, l'acétyléugéno et les autres impuretés, qui ne possèdent pas les mêmes propriétés acido-basiques que l'eugéno, restent dans la phase organique. On ne garde que la phase aqueuse.

- Conserver la phase aqueuse dans un erlenmeyer (B) et éliminer la phase organique.

- A la phase aqueuse de l'erlenmeyer (B), ajouter peu à peu une solution d'acide chlorhydrique à 4 mol/L jusqu'à ce que le pH de la solution soit proche de 1. Il se forme alors une émulsion (réapparition d'une phase organique ne contenant plus a priori que l'eugéno).

Une fois la phase organique éliminée, on réacidifie la phase aqueuse pour reformer l'eugéno selon la réaction totale suivante :

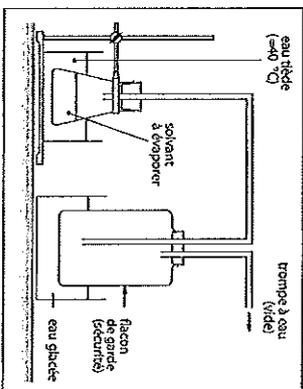


Une phase organique ne contenant plus que l'eugéno doit alors réapparaître (émulsion). Il est alors nécessaire d'extraire cette phase organique par extraction L-L.

c) Élimination des traces d'eau et du solvant :

On extrait, puis on sèche la phase organique et on évapore le solvant.

- Au contenu de l'erlenmeyer (B), ajouter 20 mL d'éther. Agiter puis introduire le mélange dans une ampoule à décanter. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer (C) propre. (Dans le Durandean, on réextrait une fois).
- Éliminer toute trace d'eau dans cet erlenmeyer par addition d'une quantité suffisante de sulfate de magnésium anhydre. Filtrer afin d'obtenir une solution éthérée limpide.
- À l'aide du montage schématisé ci-contre (avec éventuellement une fiole de garde plongée dans la glace), on élimine l'éther.

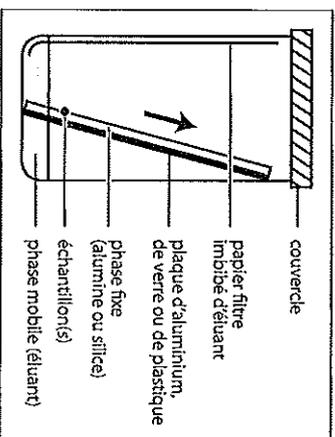


On va à présent tester la pureté du composé récupéré par deux méthodes distinctes : d'une part par chromatographie sur couche mince, puis par réfractométrie.

1.3. Contrôle de pureté

1.3.a) Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie permet la séparation des constituants d'un mélange au cours de leur cheminement le long d'une **phase fixe**. Les espèces chimiques du mélange sont entraînées par une phase mobile, appelée **éluant**, qui migre dans la phase fixe. La chromatographie sur couche mince, ou CCM, est un cas particulier de chromatographie où l'éluant liquide monte par capillarité dans la phase fixe (comme dans un buvard) constituée d'une fine couche d'alumine ou de silice déposée sur une plaque.



Après que l'échantillon a été déposé sur la phase stationnaire fixée à la plaque, on dépose la plaque dans la cuve ou se trouve l'éluant. Ce dernier monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. Un **échantillon** migre plus ou moins selon deux facteurs conjugués : son affinité pour la phase fixe et sa solubilité dans la phase mobile (compétition entre les deux). Un soluté migre donc d'autant plus qu'il est soluble dans l'éluant, et pour un éluant donné, d'autant moins qu'il est retenu par la phase fixe. La phase fixe étant toujours très polaire (le plus souvent il s'agit d'un gel de silice ou d'alumine), plus le composé est lui-même polaire, plus il aura d'affinité avec la phase fixe et moins il migrera. Autrement dit, les composés les moins polaires migrent plus vite et donc plus haut que les autres.

Rq : On pourrait définir le **rapport frontal** ici. Ceci dit, les valeurs des R_f sont peu reproductibles en raison principalement des conditions de développement des chromatogrammes qui doivent être rigoureusement identiques. En plus, ça n'est pas utile ici car nous comparons notre échantillon à un échantillon d'eugénol pur déposé sur la même plaque : la comparaison est immédiate !

Rq : Le **choix de l'éluant** est crucial, en effet il s'agit d'un solvant volatil ou le plus souvent un mélange de solvants volatils, la proportion entre les différents solvants permet l'obtention d'un éluant de polarité adaptée à la séparation : un éluant trop polaire entraîne tous les composés de l'échantillon, un éluant trop apolaire empêche au contraire leur migration.

- Le trichlorométhane et le benzène sont des solvants de polarité intermédiaire et sont souvent employés pour l'analyse d'une grande variété de groupements fonctionnels.

- Pour l'analyse d'hydrocarbures, l'hexane, l'éther de pétrole ou le benzène sont de bons éluants.

- Avec des composés polaires, on utilise l'éthanoate d'éthyle, l'acétone ou le méthanol.

Dans notre cas, nous avons choisi comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane 10/90 (BUP). Voici comment nous avons procédé en préparation :

a) **Préparation de la cuve chromatographique** : introduire l'éluant dans la cuve (1cm max de hauteur), garnir les parois d'un papier filtre imprégné de solvant et fermer la cuve. Ceci permet de saturer la cuve de vapeurs de solvant et ainsi d'éviter son évaporation au fur à mesure de sa montée dans la plaque.

b) **Dépôt de l'échantillon sur la plaque** : dissoudre les échantillons dans le mélange de solvants volatils. Ici, dans 1mL du mélange constituant l'éluant, on ajoute :

(E) : 1 goutte d'huile de clou purifiée

(F) : 1 goutte de la phase huileuse obtenue après hydrodistillation

(EP) : 1 goutte d'eugénol pur commercial

(AP) : 1 goutte d'acétyléugénol pur commercial

Tracer une ligne de dépôt à environ 1 cm du bord et déposer, à l'aide d'un capillaire 2 à 3 gouttes de chaque échantillon en laissant évaporer entre chaque dépôt, espacer les échantillons d'environ 1 cm, en évitant de toucher la plaque de silice avec les doigts.

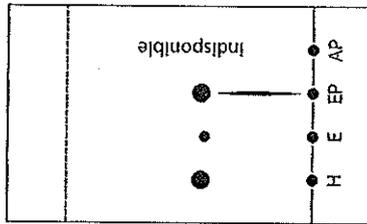
c) **Éluant** : Placer la plaque dans la cuve en position verticale (si non l'éluant ne monte pas droit). Refermer le récipient. Lorsque le front de l'éluant se trouve à environ 1cm du bord supérieur, sortir la plaque et matérialiser au crayon le front de l'éluant (important dans le cas où on cherche à remonter au Rf).

d) **Révélation** : Révéler la plaque sous lampe UV.

La révélation des tâches est nécessaire lorsque les composés sont incolores. Historiquement d'ailleurs on utilisait cette méthode uniquement pour les substances colorées, d'où le nom de « chromatographie », ou « image de la couleur ». La méthode dépend de la nature des composés à analyser. La révélation sous une lampe UV est couramment employée. Si la

plaque est fluorescente, sous une lampe UV, toute la plaque apparaît verte sauf là où sont les taches, que l'on peut alors entourer au crayon. Dans le cas des dérivés aromatiques ces derniers absorbent dans l'UV ainsi en plaçant la plaque sous une lampe UV on observe des taches colorées. Il est aussi possible d'utiliser des réactifs chimiques plus ou moins spécifiques de certaines fonctions (l'iode sous forme de cristaux qui réagit avec un grand nombre de composés organiques en formant des complexes jaunes ou bruns, le permanganate en solution basique pour les alcools/les aldéhydes/les alcènes, la ninhydrine pour les acides aminés, etc...).

Après révélation voici le chromatogramme que nous avons obtenu :



Concernant l'huile, on ne décelle qu'une seule tache alors qu'on s'attendait a priori à séparer l'eugénol et l'acétyleugénol. Cette tache correspond sans doute à l'eugénol puisqu'on observe des taches exactement au même niveau pour l'eugénol pur commercial et l'eugénol extrait et purifié par nos soins. Il y a deux possibilités : soit la quantité d'acétyleugénol est trop faible pour être détectée, soit l'acétyleugénol a migré exactement au même endroit que l'eugénol. Un dépôt d'acétyleugénol commercial permettrait de trancher. Quoiqu'il en soit, la CCM permet d'affirmer qu'on a bien extrait de l'eugénol, mais dans ce cas précis ne constitue pas un test de pureté satisfaisant.

Rq : La traînée observée pour l'eugénol pur est potentiellement due à une trop forte concentration de l'échantillon... Le fait que la tache pour notre eugénol purifié soit plus petite et plus propre que les autres est peut-être un gage de pureté, qui sait ?

1.3.b) Réfractométrie

L'indice de réfraction n (rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de la lumière dans un milieu transparent), est une caractéristique spécifique d'une substance liquide à une température et une longueur d'onde donnée. Ainsi en comparant la valeur de l'indice de réfraction de notre échantillon à celui de l'eugénol pur donné dans les tables, ou à celui du produit commercial, nous allons pouvoir en contrôler la pureté.

Les valeurs consignées dans les tables le sont en général à 20°C. Une correction de température doit donc être effectuée dans le cas où on ne se trouve pas à 20°C. En effet plus la température augmente plus l'indice de réfraction diminue, soit :

$$n_D^{20^\circ\text{C}} = n_D^{T^\circ\text{C}} + 0,00045 \cdot (T - 20)$$

avec T la température en °C

Si la valeur mesurée est trop différente de la valeur des tables, c'est que le produit n'est pas pur. Le liquide doit-être purifié à nouveau. On retiendra comme critère de pureté un écart d'indice de 0,01.

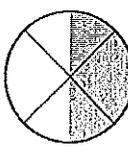
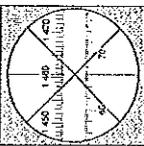
Technique expérimentale :

La surface des prismes est fragile et il est facile de les rayer. C'est pourquoi on doit prendre les précautions suivantes lorsqu'on se sert du réfractomètre :

- Ne pas toucher le prisme avec la pointe du compte-gouttes au moment de déposer l'échantillon.
- Nettoyer les prismes avec du coton imbibé d'éthanol.

Une fois ces précautions prises, nous pouvons mesurer l'indice de réfraction de l'échantillon obtenu après extraction/purification. Pour ce faire il faut suivre le protocole suivant :

- Mettre en marche le système de contrôle de la température si il y en a un (pas le cas pour nous)
- Allumer l'appareil, et éclairer les prismes du réfractomètre avec une lampe.
- Déposer une ou deux gouttes de l'échantillon entre les deux faces des prismes.
- Regarder dans l'oculaire et tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener les zones sombres et éclairées au centre du réticule.

Ajustement des zones sombres et éclairées au centre du réticule

Exemple de lecture d'un indice de réfraction (ici : 1,4606)

- Si nécessaire ajuster les prismes compensateurs pour obtenir une ligne nette entre les deux zones.
- Noter la valeur de l'indice de réfraction d'après le point de rencontre du trait vertical avec l'échelle supérieure et relever la valeur de la température au moment de la prise de mesure de l'indice afin de pouvoir apporter la correction de température à partir de la relation précédente.

On obtient ici une valeur d'indice de $n(\text{eugénol})_{\text{exp}} = \dots$. On mesure l'indice de l'eugénol commercial pur à 99% : $n(\text{eugénol})_{\text{com}} = \dots$

Corriger ces valeurs à l'aide de la formule précédente si la température n'est pas de 20°C. On compare à la valeur tabulée dans les tables à 20°C, soit :

$$n(\text{eugénol})_{\text{tabulé}} = 1,5439$$

Aux incertitudes près (0,001), la valeur que nous venons d'obtenir semble être tout à fait en accord avec la valeur tabulée. La réfractométrie semble donc indiquer que l'eugénol extrait est bien pur. Pour avoir un contrôle de pureté plus fin, on pourrait tout à fait envisager de réaliser un spectre IR ou RMN de notre échantillon. Une comparaison du spectre obtenu à ceux tabulés des produits purs (eugénol, acétyleugénol, solvants) permettrait de déterminer la présence éventuelle d'impuretés. Néanmoins, ces méthodes sont assez complexes et nécessitent un matériel lourd qui n'est pas à notre disposition. De plus, les spectres obtenus seraient sans doute assez complexes à analyser. Pour ces raisons, nous n'en dirons pas plus dans cette leçon.

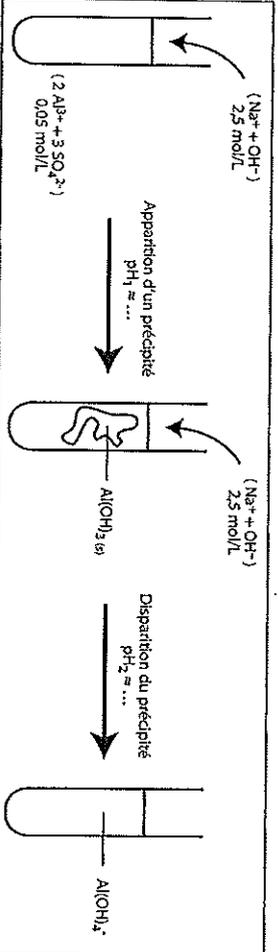
II – Production de l'aluminium à partir de la bauxite

On a vu jusqu'ici des techniques de séparation et de purification de composés tous en phase liquide. On va voir comment des équilibres hétérogènes entre phase solide et liquide, associés à des filtrations, peuvent permettre de répondre à des problèmes industriels de grande ampleur.

L'aluminium est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre, et l'élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. Ceci – dit on ne le trouve pas à l'état pur, et on doit l'extraire de certains minerais. La **bauxite** est le minerai le plus utilisé pour produire l'alumine Al_2O_3 , dont l'électrolyse à l'état fondu permet d'obtenir le métal aluminium. Elle contient 40 à 60 % en masse d'alumine sous forme hydratée, hydratargillite $Al(OH)_3$ ou böhmite $AlO(OH)$, mais aussi 10 à 20 % d'oxyde de fer (III) hydraté $Fe(O(OH))$ ou $Fe(OH)_3$ et de la silice. La première étape de la préparation de l'alumine est sa séparation des autres constituants de minerai. La méthode que nous allons mettre en place ici relate très fidèlement ce qui se passe à bien plus grande échelle dans l'industrie.

III.1. Principe de la séparation en tubes à essais

a) Précipitation de l'aluminium :



Dans un tube à essais contenant 2 mL de sulfate d'aluminium à 0,05 mol/L, on ajoute quelques gouttes de soude à 2,5 mol/L. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Noter le pH approximatif (papier pH) d'apparition de ce précipité : pH₁ = ???.



On continue l'addition de soude goutte à goutte, et on observe la redissolution progressive du précipité blanc. On continue jusqu'à la disparition complète de ce dernier et on note la valeur du pH : pH₂ = ???.

Interprétation : On peut retrouver les pH de début et de fin de précipitation à l'aide des constantes d'équilibre et de l'écriture des Q_r .

$$\text{On utilise que à } 25^\circ\text{C} : [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 10^{pH-14} \Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log[OH^-]}$$

Au moment exact de l'apparition du premier grain de précipité d' $Al(OH)_3 (s)$, tout l'aluminium est encore en solution sous forme de Al^{3+} . Si on néglige la variation de volume du aux ajouts de soude :

$$Q_{r1} = K_1 = \frac{1}{[Al^{3+}][OH^-]^3} \Rightarrow [OH^-] = \left[\frac{1}{[Al^{3+}] Q_{r1}} \right]^{1/3}$$

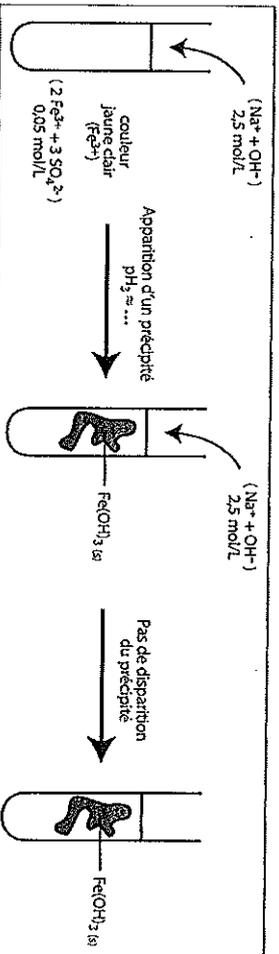
$$AN : [OH^-] = \left(\frac{1}{0,05 \cdot 10^{32}} \right)^{1/3} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{pH_1 \approx 4} \text{ (comparer exp.)}$$

Au moment exact de la disparition du dernier grain du précipité d' $Al(OH)_3 (s)$, tout l'aluminium est en solution sous forme d' $Al(OH)_4^-$. Toujours en négligeant la variation de volume du aux ajouts de soude :

$$Q_{r2} = K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_2}$$

$$AN : [OH^-] = \frac{0,05}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{pH_2 \approx 12}$$

b) Précipitation du fer :



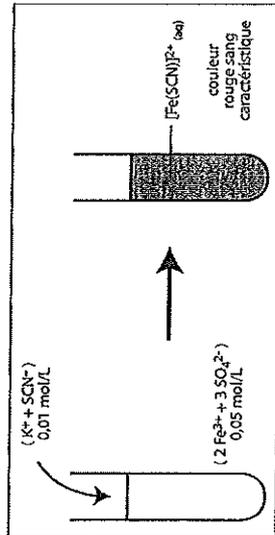
Dans un tube à essais contenant 2 mL de sulfate de fer(III) à 0,05 mol/L, on ajoute quelques gouttes de soude à 2,5 mol/L. On observe l'apparition d'un précipité rouille. Noter le pH approximatif (papier pH) d'apparition de ce précipité : pH₃ = ???.



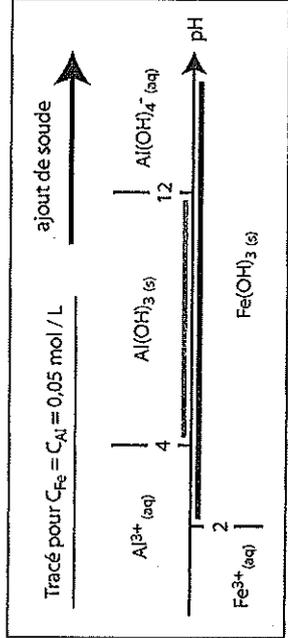
Contrairement au cas de l'aluminium, le précipité ne se redissout pas à pH élevé.

Un calcul identique à celui exécuté précédemment donne le pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de fer(III) : $pH_3 \approx 2$.

• **Test caractéristique des ions fer(III) :**



Dans un tube à essais contenant une solution de sulfate de fer(III) à 0,05 mol/L, on ajoute quelques gouttes de solution de thiocyanate de potassium ($K^+ + SCN^-$) à 0,01 mol/L. L'espèce qui se forme alors est un ion complexe de formule $[Fe(SCN)]^{2+}$ qui possède une couleur rouge sang caractéristique.



III.2. Réalisation expérimentale

La technique est basée sur la précipitation sélective des éléments fer et aluminium. Des filtrations réalisées aux moments opportuns permettent une séparation physique de ces éléments.

Broyer 5g environ de bauxite reconstituée dans un mortier. On commence par placer la poudre dans un bécier, dans lequel on ajoute 25 mL de solution de soude à 2,5 mol/L. On se place ainsi à pH très élevé (>12), domaine où le fer précipite et pas l'aluminium. On agite et on chauffe à 80°C. Une partie seulement du solide se dissout. Cette étape d'attaque du minerai est appelée « lixiviation ».

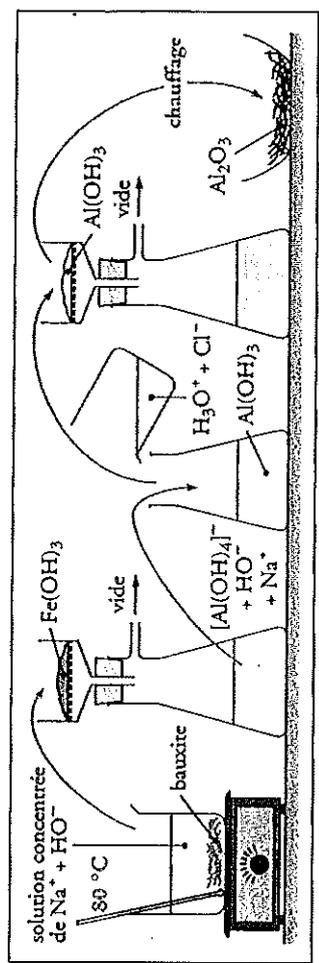
Lixiviation : attaque d'un minerai correctement pulvérisé par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou basique (ici la soude concentrée), afin d'en extraire un ou plusieurs constituants solubles (ici l'aluminium).

On laisse ensuite refroidir et on procède alors à une filtration sur Büchner (élimination des ions fer(III)). La couleur rouille du solide indique bien qu'on récupère le précipité d'hydroxyde de fer(III), et le solide non dissous, tandis que la couleur limpide du filtrat indique que celui-ci ne contient a priori pas d'ions Fe^{3+} et donc que l'intégralité du fer a été récupérée sous forme de précipité solide. Pour s'en assurer, on place un peu de filtrat dans un tube à essais et on ajoute quelques gouttes de solution test de thiocyanate de potassium ($K^+ + SCN^-$). On n'observe pas la couleur rouge sang du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$.

A l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L, on ramène le pH du filtrat aux alentours de 6 de sorte à précipiter l'aluminium sous forme de $Al(OH)_3 (s)$. On réalise à nouveau une filtration sur Büchner et on récupère le solide blanc, qui contient à priori tout l'aluminium. On peut pour finir placer le solide à l'étuve (mais franchement, on a vraiment d'autres choses à faire plus importantes dans ces leçons).

Rq : Dans l'industrie, on rend le milieu très oxydant pendant la lixiviation afin d'oxyder tous les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et les éliminer aussi par précipitation ! Ici, avec la bauxite reconstituée, ça n'est pas nécessaire.

Rq : La bauxite « reconstituée » est une bauxite fabriquée au laboratoire et dont la composition est proche de celle de la bauxite naturelle. Dans notre cas, les résultats obtenus avec la bauxite naturelle sont mauvais (le filtrat est rouge et on ne précipite pas l'aluminium) : en réalité, ça demande une attaque à très haute température avec de la soude très concentrée.



Pour parvenir jusqu'à l'aluminium, on réalise industriellement d'autres étapes de traitement, notamment une calcination (chauffage à très haute température), qui permet de déshydrater l'oxyde d'aluminium produit et d'obtenir de l'alumine $Al_2O_3(s)$, et enfin une électrolyse de l'alumine en sel fondu qui permet d'aboutir à un métal très pur.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons vu nombreuses techniques de séparation, purification et contrôle du purété, toutes utilisées de façon massive aussi bien dans les laboratoires de recherche que dans l'industrie. Par manque de temps, des choix ont du être faits, et il faut garder à l'esprit qu'il existe d'autres techniques que celles présentées ici. On peut citer par exemple la « recristallisation », qui permet de purifier des espèces solides en jouant sur la différence de solubilités à différentes températures des impuretés et du solide à purifier dans un solvant donné. Enfin, il convient d'insister sur l'importance des spectroscopies, et en particulier IR et RMN comme outils d'analyse puissants de la chimie d'aujourd'hui.

5

HYDRODISTILLAT
(eau, eugérol, impuretés)

+ 30 mL de sol. de NaCl saturée
+ 30 mL d'éther

ORG (eugérol + impuretés) AQ

+ 40 mL de soude (2M)

ORG (impuretés) AQ (ion eugénolate)

+ HCl (1M) goutte à goutte jusqu'à pH \approx 1 + 20 mL d'éther

ORG (eugérol) AQ

Séchage sur sulfate de magnésium anhydre / filtration

Évaporation de l'éther