

LC10 - SÉPARATION, PURIFICATION, CONTRÔLE DE PURETÉ

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : 1ère STL SPCL

Bibliographie

↗ *Techniques expérimentales en chimie*, **Bernard** → La base

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1 Séparation	2
1.1 Solide/liquide	2
1.2 Liquide/liquide	3
2 Purification	4
2.1 Purification d'un solide : la recristallisation	4
2.2 Purification d'un liquide : lavage et séchage.	5
3 Contrôle de pureté	5
3.1 Banc Köfler	5
3.2 CCM	6

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	<ul style="list-style-type: none"> - Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné. - Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> * Prélever les réactifs pour une synthèse. * Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.
	<p>Extraction, séparation et purification.</p> <p>Distillation simple et recristallisation.</p> <p>Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).</p> <p>Rendement.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées. - Expliquer le principe d'une distillation simple. - Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé. <p>Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince. - Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM). <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> * Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus. * Mesurer une température de fusion. <p>- Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le rendement en produit purifié en utilisant éventuellement un tableau d'avancement.</p>

FIGURE 1 – Extraits du programme de 1ere STL SPCL

Remarques sur les leçons précédentes

Pour le côté solide le paracétamol c bien ya les enjeux santé du contrôle de pureté nickel. Pour le côté liquide, l'extraction de l'anéthol c bien parce qu'on est pas obligé de peler les oranges et de remplir un ballon de 2L. Je pense que c'est mieux de faire étape par étape en présentant pour chaque étape solide et liquide comme ça on a bien la logique du traitement post-synthèse. En gros c'est la leçon de Chauchat et Valentin. Dans leur correciton la correctice conseille de construire un document progressivement en écrivant les étapes successives. Attention les mécanismes arrivent après normalement donc partir d'une équation bilan pour expliquer la synthèse qu'on aura faite en préparation. L'IR c pas au programme en tant que capacité expérimentale donc laisse tomber. En ouverture peut être. Pas parler de Bernouilli pour expliquer la pompe à eau c'est vu qu'en Tle.

1 Séparation

1.1 Solide/liquide

Equation bilan de la synthèse du paracétamol. Montrer le brut réactionnel.

Expliquer différence filtration/essorage, apport de la filtration buchner par rapport à une filtration dur Buchner (on dit bien filtration et pas filtrage)

La filtration et l'essorage sont des techniques utilisées en chimie organique pour séparer une phase solide et une phase liquide. En effet, à l'issue d'une synthèse, le produit d'intérêt peut être sous forme d'un solide dispersé dans le solvant de réaction (c'est le cas ici) ; l'opération qui consiste à l'isoler est appelée essorage. Au contraire, le produit de la réaction peut être en solution tandis que des réactifs en excès, des produits secondaires ou des impuretés sont sous forme solide ; l'opération qui consiste à récupérer la phase liquide est appelée filtration et le liquide obtenu filtrat. Ces deux techniques diffèrent uniquement par la nature de la phase à isoler, mais reposent sur le même principe.

La filtration peut s'effectuer simplement par gravité en utilisant un entonnoir muni d'un papier filtre plissé. Cette méthode est généralement lente et ne permet pas une séparation optimale du solide et du liquide. Pour pallier ces inconvénients, une filtration sous vide est souvent utilisée. L'aspiration du liquide est alors assurée par une trompe à eau ou par une pompe.

La filtration sous vide s'effectue souvent à l'aide d'un entonnoir Büchner sur lequel est disposé un papier filtre. Il s'agit d'un entonnoir en porcelaine ou en plastique dont le fond est troué à la manière d'un tamis. Parfois le solide est constitué de particules trop fines qui risquent de passer à travers le filtre. Un entonnoir en verre fritté, sur lequel est versé directement le mélange, peut alors être utilisé. Différentes porosités de verre fritté existent, il convient de choisir celle adaptée à la taille des particules de solide à filtrer.



Synthèse du paracétamol

↗ Mesplède



Filtration sur Buchner. À faire et à dire :

- refroidir solvant de lavage (anticiper !)
- Couper l'aspiration en déconnectant le tuyau de la fiole à vide ou en soulevant l'entonnoir sans couper l'eau. En effet, si le robinet d'eau est fermé sans déconnecter préalablement le tuyau et la fiole, la dépression peut

entraîner des « retours d'eau » qui souillent le filtrat. Ajouter assez de solvant de lavage de façon à recouvrir le solide. Casser les agrégats de solide avec une baguette de verre ou une spatule pour que tout le solide soit en contact avec le solvant de lavage. Cette opération est appelée trituration.

- Raccorder à nouveau le tuyau de la trompe à eau et la fiole à vide afin d'aspirer le liquide. Si nécessaire, répéter l'opération de lavage.

1.2 Liquide/liquide

Distillation simple au programme. Expliquer l'hydrodistillation de l'anis vert ou étoilé jsp g pas le protocole réalisée en préparation.



Extraction de l'anéthol

☞ Mesplède



Après une extraction liquide liquide comme celle qui précède, on se retrouve avec deux phases non miscibles et de densités différentes. On aura choisi le solvant d'extraction de manière à se retrouver dans cette situation. On peut facilement séparer les deux phases par décantation. La position relative des phases dans l'ampoule dépend de la densité relative des solvants :

- dans la majorité des cas, les solvants organiques sont moins denses que l'eau ($d < 1$) : la phase organique est située au-dessus de la phase aqueuse ;
- dans le cas des solvants organiques chlorés, plus denses que l'eau ($d > 1$) : la phase organique est située en-dessous de la phase aqueuse.

Solvant	diéthyléther	cyclohexane	acétate d'éthyle
Densité	0,71	0,78	0,92
Solvant	eau	dichlorométhane	chloroforme
Densité	1,00	1,34	1,48

FIGURE 2 – Quelques densités de solvants sous 1 bar et à 298 K.

Si les deux liquides à séparer avaient été miscibles, on n'aurait pas pu les séparer par décantation. Il existe une autre technique de séparation de deux liquides : la distillation simple. Cette technique ne se base pas sur les différences de densité mais sur les différences de température d'ébullition. Attention ils connaissent pas les diagrammes binaires.. **Montrer montage sur slide, pr image cf LC diagrammes binaires et distillation.**

Le mélange à distiller est placé dans un ballon appelé bouilleur qui est chauffé à une température suffisante pour observer l'ébullition. Le liquide engendre d'abord des vapeurs de composition proche du liquide le plus volatil. Le ballon est surmonté d'une tête à distiller reliée à un réfrigérant à eau latéral dans lequel les vapeurs se condensent. Le liquide formé, appelé distillat, tombe dans un récipient récupérateur, généralement un erlenmeyer. Un thermomètre est placé à l'entrée du réfrigérant afin de contrôler la température des vapeurs qui y pénètrent. De la pierre ponce ou une olive aimantée sont introduites dans le bouilleur afin de réguler l'ébullition. Même si cette méthode ne permet pas d'isoler les liquides purs, la séparation est d'autant plus efficace que l'écart entre les températures d'ébullition des deux constituants est important ce qui est généralement le cas si le composé à purifier est un solvant organique volatil.

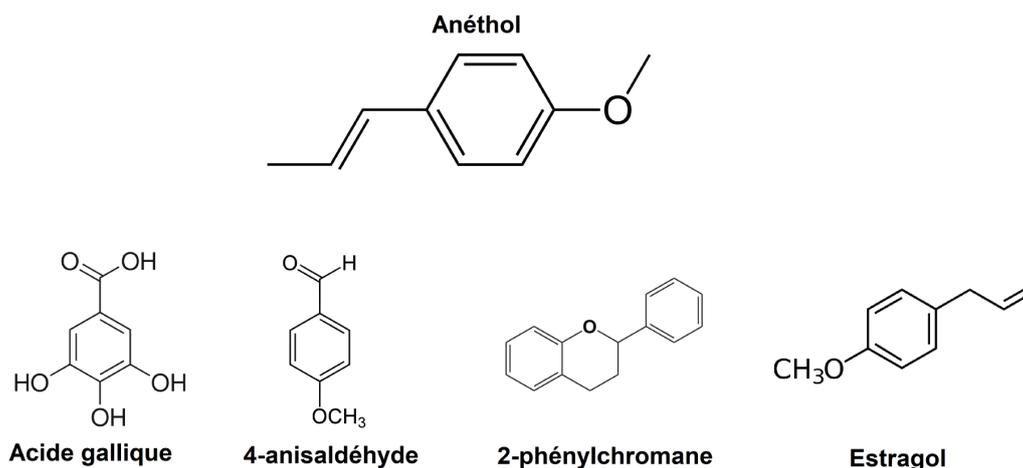


FIGURE 3 – Les différentes molécules présentes dans l’anis vert à priori. L’anéthol majoritaire.

Après séparation, le produit d’intérêt n’est pas seul dans sa phase, il est nécessaire de le purifier. Par exemple des impuretés dans le paracétamol, destiné à être ingéré, pourraient être nocive pour le corps humain

2 Purification

2.1 Purification d’un solide : la recristallisation

Recristallisation du paracétamol



cf protocole

Cette technique est basée sur la différence de solubilité à chaud et à froid du produit et des impuretés dans un solvant ou un mélange de solvants. Une recristallisation consiste à solubiliser à chaud un composé solide impur dans un minimum de solvant dans lequel le solide pur est insoluble à froid. En refroidissant, le solide recristallise, débarrassé d’une grande partie des impuretés qui restent en solution. Un essorage permet enfin d’éliminer le solvant et d’isoler le solide purifié. Un bon solvant de recristallisation est tel que :

Le composé d’intérêt y est...	soluble à chaud	insoluble à froid
Les impuretés y sont...	solubles à chaud	solubles à froid

FIGURE 4 – Les différentes molécules présentes dans l’anis vert à priori. L’anéthol majoritaire.

Pour la majorité des solides, la solubilité $s(A)$ augmente avec la température. Lorsque le solvant de recristallisation est porté au reflux, le composé et les impuretés sont donc plus solubilisés. A contrario, quand la solution est refroidie, la solubilité diminue jusqu’à ce que le composé recristallise.

Si une trop grande quantité de solvant est utilisée, le composé y sera en partie ou en totalité soluble à froid, diminuant le rendement de recristallisation voire empêchant cette dernière. Le minimum de solvant doit donc être employé (ajouté avec l’ampoule de coulée).

Les impuretés étant idéalement en faible quantité, elles sont également solubles à froid dans le solvant et restent en solution.

De plus, la solubilisation permet de libérer les impuretés prisonnières du composé solide et les rend accessibles au solvant. Un simple lavage avec le solvant ne permettrait pas une purification efficace du composé.

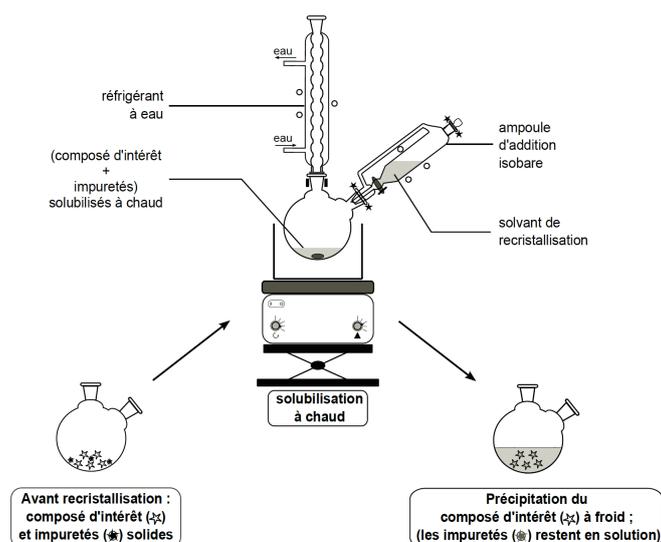


FIGURE 5 – Montage de recrystallisation

2.2 Purification d'un liquide : lavage et séchage.

Généralement, les phases organiques réunies sont lavées par un solvant aqueux afin d'en éliminer certaines impuretés (traces d'acides, de sels...). Le produit d'intérêt reste alors dans la phase organique : il ne change pas de phase durant cette opération contrairement à l'extraction. Dans le cas d'impuretés acides ou basiques, le pH de la solution aqueuse utilisée pour le lavage doit être judicieusement choisi de sorte à ioniser les impuretés pour les faire passer plus facilement dans la phase aqueuse.



Lavage anéthol



Un sel (très souvent du chlorure de sodium NaCl(s)) peut être ajouté à la augmente la densité de la phase aqueuse. Cette étape, appelée relargage, permet de mobiliser les molécules d'eau encore piégées dans la phase organique (déshydratation de la phase organique) et de diminuer la solubilité du produit d'intérêt dans la phase aqueuse.

On garde un peu de phase aqueuse dans la phase orga pour pouvoir finir en séchant avec du sulfate de magnésium anhydre, et filtrer (c'est bien une filtration cette fois et pas un essorage).

3 Contrôle de pureté

Une fois que notre produit est isolé et purifier il ne reste alors qu'une seule étape à effectuer : contrôler sa pureté. Pour cela, le chimiste possède différentes techniques qui peuvent s'appliquer aux solides, aux liquides ou même aux deux !

3.1 Banc Köfler

☞ Culturescienceschimiques

Pour les solides, une manière de vérifier la pureté est de mesurer sa température de fusion. En effet, la présence d'impuretés abaisse la température de fusion donc en comparant à la valeur tabulée pour le composé attendue, on peut juger de l'efficacité de notre purification. Pour ce faire on utilise un appareil appelé banc Kofler.

Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque. Pour effectuer la mesure, on commence par déposer une pointe de spatule de solide sec et finement broyé dans une zone de température inférieure à sa température de fusion. Si celle-ci est inconnue, on dépose le solide à l'extrémité froide de la plaque. En revanche, si elle est connue, le dépôt est fait à une température plus basse mais proche afin de gagner du temps. On commence alors à déplacer le solide vers la zone chaude. Il faut que le déplacement du solide soit assez lent pour laisser à l'équilibre thermique entre le solide et la plaque le temps de s'établir. On repère la température de fusion à l'apparition de la première goutte de liquide. On la relève en déplaçant horizontalement le chariot jusqu'à ce que le curseur soit à la frontière entre solide et liquide. La température de fusion est alors indiquée par l'index mobile.

Pour des mesures précises, le banc est ré-étalonné avant chaque utilisation en utilisant de la même façon un solide pur de température de fusion connue. On propose ici de contrôler la pureté du paracétamol produit en mesurant sa température de fusion.



Mesure de la température de fusion du paracétamol



Voilà quoi.

3.2 CCM

Une autre technique de contrôle de pureté que vous connaissez bien est la chromatographie sur couche mince (CCM). Celle-ci peut s'appliquer aussi bien à l'analyse de liquides que de solides. Pour rappel, cette technique se base sur la différence d'affinité que le produit a pour la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire (silice). On va l'utiliser ici pour contrôler la pureté de l'anéthol précédemment extrait. Pour ça on utilise comme éluant **Rajouter l'éluant** qui permet à **compléter après manip.**



CCM sur l'anéthol



regarder dans le Mesplède si ça fait partie du protocole sinon demander à Chauchat. Il faudrait peut-être diluer pck on a des tâches énormes.

On voit ici plusieurs tâches, ce qui montre que l'anéthol n'est pas pur ici. Certains composés ont échappé au lavage, ce qui n'est pas si étonnant que ça, rien ne dit que tous les composés parasites initiaux étaient effectivement solubles en phase aqueuse, il faudrait donc améliorer notre étape de purification !

Conclusion

Tableau bilan. Si on a fini par la CCM on peut dire qu'il y a de nombreuses autres techniques comme la chromatographie sur colonne aussi de la chromatographie mais qui nous aurait sûrement permis une meilleure purification !