

## Thème VII

# Méthodes de séparation en chimie



# Fiches associées

<b>1</b>	<b>Chromatographies</b>	<b>4</b>
1.1	Aspects généraux théoriques de la chromatographie . . . . .	5
1.1.1	Chromatogramme . . . . .	6
1.1.2	Nombre et hauteur de plateaux théorique . . . . .	6
1.1.3	Grandeurs de rétention . . . . .	8
1.2	Classification(s) des chromatographies . . . . .	8
1.3	La chromatographie en pratique : CPV . . . . .	8
1.3.1	Présentation de la technique chromatographique . . . . .	9
1.3.2	Quelle optimisation ? . . . . .	9
1.4	La chromatographie en pratique : HPLC . . . . .	9
1.4.1	Présentation de la technique chromatographique . . . . .	9
1.5	La chromatographie en pratique : CES . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Extraction liquide–liquide</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Précipitation sélective</b>	<b>11</b>
3.1	Sélectivité par ajout de contre-ion . . . . .	12
3.2	Précipitation par modification de pH . . . . .	13
3.2.1	Existence d’un précipité et pH . . . . .	13
3.2.2	Influence du pH sur la solubilité . . . . .	14
3.3	Influence du solvant et de la température . . . . .	14
3.3.1	Généralités . . . . .	14
3.3.2	La recristallisation . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Dédoublément de racémique</b>	<b>15</b>

# Fiche 1

## Chromatographies

Comme les radiations lumineuses dans le spectre, les différents composants d'un mélange de pigments, obéissant à une loi, se trouvent séparés sur la colonne de carbonate de calcium et peuvent ensuite être déterminés qualitativement et quantitativement. J'appelle une telle préparation un chromatogramme et la méthode correspondante la méthode chromatographique. Mikhaïl TSWETT, 1906

### Ressources utilisées

- Leçon de T. OLLA et correction de M. ROUX
- Cours de C. MONNEREAU, prise de notes
- ROUESSAC, Analyse chimique ; pour un peu tout
- MARTINAND-LURIN, 40 Exp. ; fiche CPV
- BLANCHARD, ... ; nitration du toluène (p. 135)
- SKOOG, Chimie analytique ;
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; pour CCM et Colonne
- (BOBBIT, Introduction à la chromatographie)

### Introduction

Il s'agit d'une leçon qui, en fonction de l'élément imposé, peut se placer à plusieurs niveaux.

**Remarque** Éléments imposés possibles : HPLC, CCM, CPV, utilisation en TP. Dans le cas d'un élément imposé autour des chromatographies autres que CCM, la leçon se place naturellement en L3, comme un cours d'introduction vers la chimie analytique.

En effet, en L3, les cours peuvent se permettre d'être plus axé sur la découverte d'une discipline en chimie, pour intéresser les étudiant-es et les amener à réfléchir au Master qu'ils souhaiteraient poursuivre. Cependant, bien que ce cours puisse être vu comme une introduction vers l'étude et le développement de techniques chromatographiques, il s'agit avant tout de donner aux étudiant-es la connaissance nécessaire à leur utilisation en séances de TP. On attachera donc une attention particulière à décrire les méthodes/protocoles employés, et à se rattacher à ce que les élèves peuvent rencontrer en TP parallèlement à ce cours.

**Remarque** Suivant la couleur qu'on souhaite donner à la leçon, on pourra mettre en pré-requis la classification des chromatographies/les définitions ; éventuellement la notion de plateau théorique.

Par rapport à la leçon proposée par T. OLLA, on s'en détache et s'oriente vers les données compilées par le livre de ROUESSAC et ceux de SKOOG et la proposition de plan de M. ROUX.

Les plans proposés par T. et M. sont respectivement :

1. Classification
2. Aspects quantitatifs de la chromatographie
  - (a) Les grandeurs chromatographiques

- (b) Approche thermodynamique
  - (c) Approche cinétique
  - 3. Exemple de la HPLC
- et
- 1. Chromatographie en phase vapeur
    - (a) Caractéristiques chromatographiques
    - (b) Principe de la chromatographie de partage
    - (c) De l'injecteur au chromatogramme
  - 2. Optimisation de la technique chromatographique
    - (a) Nombre et hauteur de plateaux théoriques effectifs
    - (b) Débit du gaz vecteur
    - (c) Facteur de résolution

Pour une leçon se plaçant à un niveau L3, les pré-requis seraient globalement (à moduler) :

- Pratique de la CCM en TP [secondaire, L1]
- Liaisons non covalentes (ioniques, hydrogène, de VAN DER WAALS) [L1]
- Fluide supercritique (définition et propriétés) [L1]
- Équilibres thermodynamiques et application à la distillation [L2]
- Écoulement de POISEUILLE, écoulement turbulent [L2]
- Diffusion de particules [L2]

**Pédagogie** Il faudra éviter, en particulier en leçon, de rester trop abstrait et théorique : trouver des exemples, des illustrations ; ancrer la leçon et les notions dans le réel...

**Histoire** L'invention de la chromatographie est attribuée à TSWETT, autour des années 1900, un biochimiste s'intéressant à l'extraction de la chlorophylle des plantes. Au cours de différents travaux (décrits brièvement en première page du ROUESSAC), il nomme certaines propriétés, comme l'adsorption, autour des composés qu'il étudie. C'est en 1906 qu'il écrit ce paragraphe souvent cité, cité en première page.

Aujourd'hui, les différentes techniques chromatographiques sont des techniques de routine pour le chimiste qui s'en sert tout au long d'une réaction : pour son suivi et la purification. La chromatographie présente également des intérêts industriels, comme le suggère l'utilisation de résine échangeuse d'ions.

Vous avez déjà rencontré et étudié particulièrement un type de chromatographie : la chromatographie d'adsorption. On rappelle.

## 1.1 Aspects généraux théoriques de la chromatographie

La chromatographie est un procédé *physico-chimique* de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide ou gazeux. Le principe de base d'une méthode chromatographique est décrit ci-après 1.1 ; l'idée est de séparer les composants d'un mélange en jouant sur leur différence d'affinité avec une phase mobile ou une phase stationnaire.

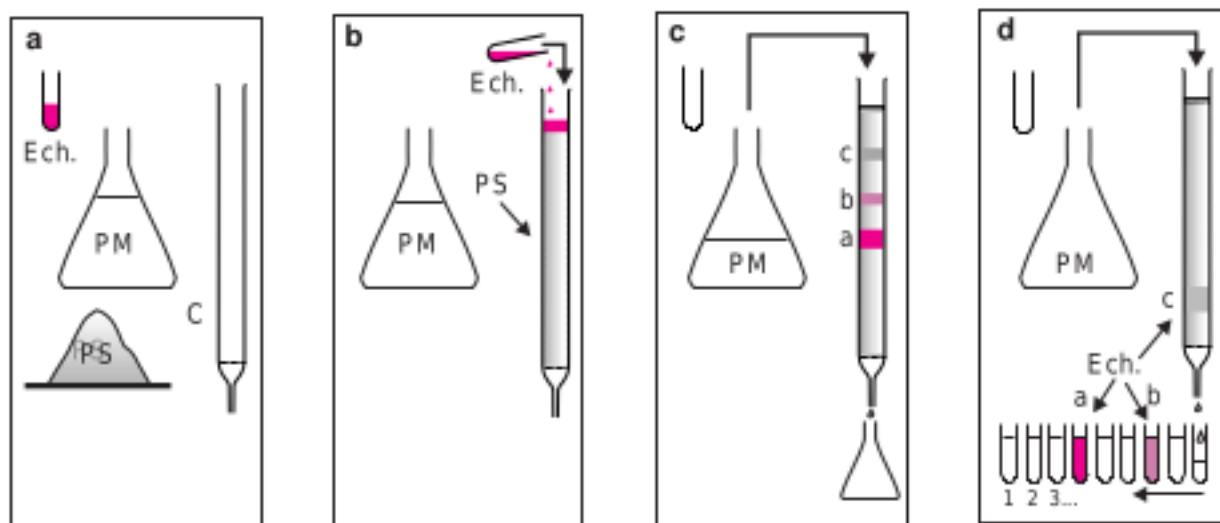


FIGURE 1.1 – L'expérience de base en chromatographie. a) Les ingrédients nécessaires C, colonne, PS, phase stationnaire, PM, phase mobile et E, échantillon ; b), le dépôt de l'échantillon ; c) le début de l'élution ; d) la récupération des produits après séparation. *Source, ROUESSAC, p. 6.*

La méthode ici présentée possède de nombreux inconvénients, dont la difficile reproductibilité à l'identique de l'expérience. Les temps de migration, c'est à dire le temps que met un composé à être extrait à partir de l'instant où la phase mobile est injecté, dépend énormément de l'expérience et ne peut être considéré comme une caractéristique absolue du composé étudié : on doit toujours le comparer à un composé qu'on sait authentique et qu'on soumet au même protocole.

C'est aujourd'hui un enjeu, auquel répondent les chromatographes les plus sophistiqués de notre époque, pilotés par logiciel, permettant de contrôler au mieux les différents paramètres (taille des phases, vitesse d'élution...) et de reproduire les temps de rétention/migration précisément.

### 1.1.1 Chromatogramme

Ces techniques permettent aujourd'hui d'établir des *chromatogrammes*, c'est-à-dire la courbe qui traduit la variation au cours du temps d'un paramètre relié à la concentration ou la quantité de soluté en sortie de colonne. On y porte le temps en abscisse, l'origine correspondant à l'introduction de l'échantillon.

**Remarque** Le temps ou parfois le volume d'élution, plus rare.

Un constituant (parmi ceux à séparer) est caractérisé par son temps de rétention  $t_R$  ; un constituant non retenu sort de la colonne à un temps  $t_M$  appelé temps mort ; on écrit alors le temps de rétention réduit :

$$t'_R = t_R - t_M, \text{ voir figure p. 8 du ROUESSAC.} \quad (1.1)$$

**Remarque** On retiendra que dans le cas idéal,  $t_R$  ne dépend pas de la quantité injectée et que plus le temps de rétention est élevé, plus le pic est large. *cf.* section du ROUESSAC sur les pics d'élution, p. 9.

### 1.1.2 Nombre et hauteur de plateaux théorique

**Remarque** De nombreuses approches des plateaux théoriques existent... on retiendra que la hauteur de plateau dépend de nombreux paramètres et que la notion de plateau théorique en chromatographie n'a plus rien à voir, aujourd'hui, avec la notion de plateau théorique en distillation (modèle analogue chromato/distill proposé par MARTIN et SYNGE, PN en 1952 ; obsolète aujourd'hui).

La notion de plateau théorique provient du modèle le plus ancien proposé par CRAIG, modèle jugé obsolète aujourd'hui ; avec analogie au modèle de la distillation par MARTIN et SYNGE.

Il s'agissait de décomposer la colonne, de toute sa hauteur  $L$ , en un nombre  $N$  de plateaux fictifs de même hauteur. On pouvait alors donner la hauteur équivalente à un plateau théorique HEPT :

$$H = \frac{L}{N}. \quad (1.2)$$

Aujourd'hui, on a tendance à parler de l'efficacité d'une colonne que l'on nomme  $N$ , correspondant aux précédents nombres de plateaux théoriques. Pour tout chromatogramme, à partir du pic d'éluion on mesure la variance au cours du temps :

$$\sigma^2 \text{ où } \sigma = \frac{\sigma_L}{v}, \quad (1.3)$$

avec  $\sigma_L$  la dispersion linéaire de la zone occupée par le soluté migrant dans la colonne :

$$\sigma_L^2 = HL \quad (1.4)$$

et  $v$  la vitesse moyenne d'éluion. On pourra alors calculer l'efficacité théorique  $N$  pour ce composé :

$$N = \frac{L^2}{\sigma_L^2} = \frac{L^2 v^2}{\sigma_L^2 v^2} = \frac{t_R^2}{\sigma^2}. \quad (1.5)$$

Et lorsque le temps mort est accessible, on définit l'efficacité réelle (le nombre de plateaux théoriques effectifs) :

$$N_{\text{eff}} = \frac{t_R^2}{\sigma^2}. \quad (1.6)$$

La hauteur de plateaux est alors :

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{N_{\text{eff}}}. \quad (1.7)$$

L'avantage de  $H$  est de pouvoir comparer toutes les techniques de chromatographies entre elles...

Parmi les paramètres qui entrent en jeu dans l'évolution de  $H$  et de fait de l'efficacité  $N$  (hauteur et nombre de plateaux théoriques), on retiens notamment la vitesse de la phase mobile. Il est important de prendre en compte la vitesse (ce qui n'était pas le cas dans tous les modèles statiques et thermodynamiques...) car, si elle devient trop importante, elle perturbe la cinétique de l'équilibre du soluté entre phase stationnaire et phase mobile.

La forme la plus connue de l'évolution de  $H$  est connue sous le nom de l'équation de VAN DEEMTER, proposée en 1956 :

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad (1.8)$$

où  $\bar{u}$  est la valeur de la vitesse linéaire moyenne d'écoulement de la phase mobile ; les termes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des coefficients numériques expérimentaux liés à la colonne et aux conditions opératoires :

- $A$ , terme de remplissage, en relation avec le profil d'écoulement de la phase mobile : on parle aussi de facteur de diffusion turbulente ; (considéré absent pour les colonnes capillaires, peu important pour les phases liquides)
- $B$ , terme de diffusion dans la phase mobile, dépend de la diffusivité de l'analyte dans la phase mobile. En conséquence, à débit trop faible, les constituants se mélangent à nouveau, plus vite que ne s'opère la séparation par migration...
- $C$ , terme de transfert de masse, dû à la résistance au transfert de masse du soluté entre les deux phases.

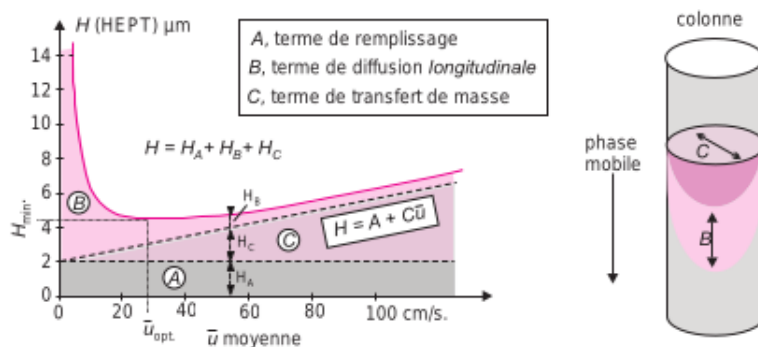


FIGURE 1.2 – Courbe de VAN DEEMTER en chromatographie gazeuse avec indication des domaines propres à A , B et C. *Source*, ROUESSAC, p. 21

**Remarque** Ne pas hésiter à lire au passage le SKOOG, schémas et calculs pouvant aider. Aussi, de nombreux exercices sont décrits et corrigés (succinctement), mais avec des exemples concrets.

### 1.1.3 Grandeurs de rétention

On peut définir pour les temps de rétention, rétention réduit et mort, les volumes associés, en multipliant ces premiers par le débit si celui-ci est stationnaire. Pour toutes les autres grandeurs, on pourra lire de ROUESSAC, p. 15.

**Facteur de phase  $\beta$**  rapport du volume de la phase stationnaire sur le volume de la phase mobile.

**Facteur de rétention  $k$** , rapport de la masse de soluté en phase stationnaire par la masse de soluté en phase mobile. On fait en sorte d'avoir des facteurs de rétention autour de 5 (plus grand, temps d'élution trop longs...).

**Facteur de séparation** ou sélectivité entre deux composés, le rapport des temps de rétention réduits entre deux composés ; ou rapport des facteurs de rétention.

**Facteur de résolution** entre deux pics ; fait intervenir la largeur du pic, *cf.* section sur les pics d'élution...

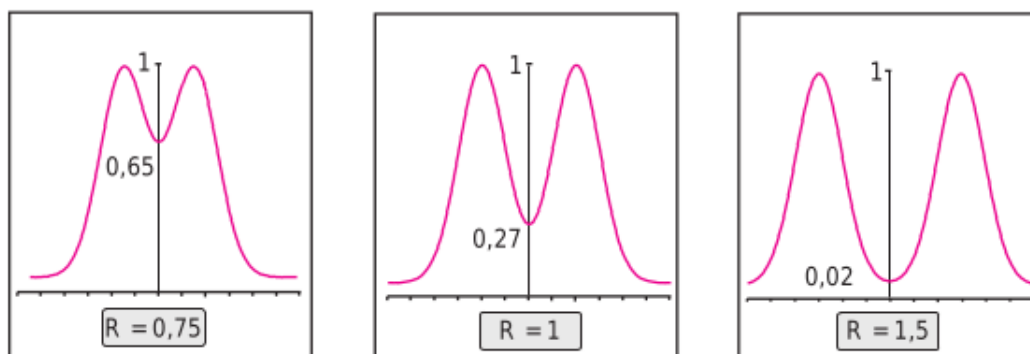


FIGURE 1.3 – Facteur de résolution, *Source* ROUESSAC, p. 18

## 1.2 Classification(s) des chromatographies

Chromatographie en phase liquide

Chromatographie en phase gaz

Chromatographie par exclusion stérique

Chromatographie par échange d'ions

Chromatographie en fluide supercritique

Remarque Voir tableau 30.4 p. 921 du SKOOG.

## 1.3 La chromatographie en pratique : CPV

Position du problème.

**Exemple** Nitration du toluène; voir BLANCHARD, p. 135.

### 1.3.1 Présentation de la technique chromatographique

La CPV repose elle aussi sur la la séparation des composés par une différence d'affinité entre deux phases, une stationnaire et une mobile. La phase stationnaire peut ici être un polymère liquide, placé dans une colonne dite *capillaire* (voir plus loin). La phase mobile, quant à elle, est un gaz appelé *vecteur* : par exemple,  $N_2$ , He ou  $H_2$ , qui présentent chacun des avantages et des inconvénients. (discuté et à discuter, dans le ROUESSAC, p. 38). On retiendra que  $H_2$  apporte des avantages concernant la durée de vie de la colonne (moins de perte de charge car moins visqueux) et concernant la vitesse d'analyse (courbes de VAN DEEMTER).

**Remarque** On en profite pour présenter un schéma de l'installation CPV. À tirer du ROUESSAC ou du SKOOG.

La séparation, (différence d'affinité), repose sur un équilibre de partage (de solubilité) entre phase stationnaire (polymère) et mobile (gaz vecteur).

Paramètres opérationnels pour une phase stationnaire donnée :

- L, longueur de la colonne (lien avec N!);
- u, vitesse de la phase mobile (lien avec N!);
- T, température;
- $\beta$ , rapport de phase (lien avec k!);

### 1.3.2 Quelle optimisation ?

**Remarque** En ouverture : vers l'analyse par spectrométrie de masse, GC-MS.

## 1.4 La chromatographie en pratique : HPLC

### 1.4.1 Présentation de la technique chromatographique

## 1.5 La chromatographie en pratique : CES

Quelques mots...

**Exemple** Détermination de masse molaire pour les macromolécules... ROUESSAC p. 145.

## Conclusion

## Fiche 2

# Extraction liquide–liquide

### Ressources utilisées

- BERNARD
- BOSTYN
- Voir <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/lextraction-liquide-liquide-891>
- TI P1425, [bien plus abordable!], POITRENAUD
- TI J2760, Extraction liquide–liquide, Présentation générale, COTE
- TI J2761, Extraction liquide–liquide, Bases physico-chimiques, COTE

### Introduction

**Remarque** Ce cours peut se placer dans le THÈME XI; s'il est donné dans le thème 7, c'est qu'il faut insister sur « la théorie » ou le laboratoire.

### 2.1 Diagrammes ternaire et de distribution

Voir BOSTYN.

### 2.2 Partage d'une espèce neutre

**Remarque** Cadre connu, extraction liquide–liquide réalisée en laboratoire.

Voir BOSTYN et POITRENAUD.

### 2.3 Espèce extractible, système d'extraction

Voir POITRENAUD, COTE.

### Conclusion

Vers les procédés...

## Fiche 3

# Précipitation sélective

### Ressources utilisées

- Leçon de L. BRIDOU, correction par T. FOGERON
- Un exemple de précipitation sélective d'hydroxydes pour la séparation de métaux  $Mg^{2+}$  et  $Co^{2+}$ , leonardvinci.e-monsite.com
- ROUCQUÉROL, Cours de Chimie générale de Paul ARNAUD (voir notamment annexe 7, produits de solubilités)
- BUP « Une vie d'aluminium », VIGNES
- FOSSET, PCSI
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie

### Éléments imposés envisageables

Effet du contre-ion ; dédoublement de racémique ; recristallisation, impuretés ; influence de la température, du solvant ; influence du pH...

### Introduction

**Pédagogie** Les pré-requis :

- équilibres physico-chimiques, loi de GULDBERG–WAAGE, réaction exo/endothémique ;
- équilibres acido-basiques, espèces amphotères ;
- équilibres de complexation ;
- équilibres de précipitation, produit de solubilité, solubilité ;
- compétence expérimentale : recristallisation ;
- (solides ioniques, cristalochimie [mais on s'en sort sans])

Leçon qui se place assez naturellement en L1 après l'introduction et l'étude des réactions liées aux équilibres de précipitation, cloturant la séquence sur les solutions aqueuses. Essentiel pour le cursus des étudiant-es car les notions abordées dans ce cours peuvent être mobilisées dans plusieurs séances de travaux pratiques et en général en chimie expérimentale.

Il s'agit alors d'énoncer dans cette leçon les principales influences sur la précipitation (avec lesquelles les étudiant-es peuvent être familier-es) et d'en donner si possible rapidement des applications, des cas concrets, qu'ils pourront avoir à réaliser au laboratoire.

La leçon se dirige de ce que les étudiant-es connaissent de plus récent, donc les solutions aqueuses, vers l'application de la précipitation sélective dans d'autres domaines : la chimie organique par exemple, avec la recristallisation.

Nous avons étudié lors du dernier cours les équilibres de précipitation et la notion de solubilité qui y était associée : par exemple, dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure (apportés par NaCl par exemple) et des ions argent (apportés par  $AgNO_3$  par exemple), on observe formation du précipité  $AgCl(s)$  pour lequel on peut

écrire :



avec la constante de solubilité dans l'eau  $K_s$ , permettant d'écrire alors à l'équilibre (lorsque le solide et les constituants sont présents dans le système) :

$$s = \sqrt{K_s}. \quad (3.2)$$

Considérons alors un système chimique où l'ion  $\text{Ag}^+$  est également en présence d'autres cations, tels que  $\text{Pb}_2^+$  et  $\text{Cu}_2^+$ , que l'on souhaite séparer les uns des autres. Comment réaliser une telle séparation ? C'est possible par des méthodes de précipitations sélective : faire précipiter une espèce en particulier dans un mélange laissant les autres espèces en solution, par un jeu sur les conditions opératoires.

**Objectifs** Comprendre les leviers permettant de réaliser une précipitation sélective.  
Lire, comprendre et exploiter un protocole de précipitation sélective.

### 3.1 Sélectivité par ajout de contre-ion

**Exemple** Séparation des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  que l'on peut supposer être en présence de contre-ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Voir leçon de L. BRIDOU.

On se rappelle la tendance donnant que un solide (un précipité) est d'autant plus soluble dans l'eau que son produit de solubilité est grand (constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissolution).

On donne, pour les trois cations présents, les produits de solubilité des précipités avec deux anions : sulfure et chlorure.

Espèce	CuS	PbS	Ag <sub>2</sub> S	CuCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl
Produit de solubilité $K_s$	$6 \times 10^{-37}$	$3 \times 10^{-28}$	$6 \times 10^{-51}$	2	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-10}$

**Exemple** Exemple de raisonnement faux : On voit donc qu'en ajoutant des ions sulfures, tous les métaux resteraient sous forme ioniques dans, en solution. Cependant, en ajoutant des ions chlorure, par exemple par le biais de  $\text{NaCl(s)}$ , on voit clairement que le produit de solubilité baisse grandement.

Il faut calculer les solubilités pour le cas du sulfure et le cas du chlorure.

**Remarque** C'est important car on ne peut pas comparer les  $K_s$  associés à des solides de stœchiométries différentes.

En ajoutant du chlorure de sodium et donc des ions chlorure, on permet donc au cuivre (II) de rester en solution là où le plomb (II) et l'argent (I) précipitent pour former les chlorure correspondant. La solution est alors filtrée pour récupérer en précipité ceux de plomb et d'argent, séparés du cuivre, présent dans le filtrat.

Pour séparer les deux derniers métaux, l'une des solutions peut-être de diluer le milieu. En effet, comme les quantités :

$$K_s(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \text{ et } K_s(\text{Ag}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (3.3)$$

sont constantes à l'équilibre, à une même température et que  $[\text{Cl}^-]$  diminue lors de la dilution, le précipité au plomb (II) va se dissoudre pour augmenter la concentration en plomb (II), bien plus que ce que ne va se dissoudre le précipité d'argent (I).

**Remarque** Attention, ici encore, le raisonnement semble... au mieux bancal, au pire foireux.

À nouveau, la solution est filtrée et les métaux séparés.

**Remarque** On propose de cette manière de voir l'influence directe du contre-ion ainsi que l'influence de sa concentration. On peut proposer d'augmenter la température, la réaction étant endothermique, pour faire précipiter d'abord le chlorure de plomb (II).

Transition : dans certains cas, le cas des hydroxydes, le contre-ion s'alliant au cation pour former un précipité n'est autre que l'ion  $\text{HO}^-$ , pour lequel une quantification est possible, par le pH. C'est ce que l'on voit dans la prochaine partie, comment tirer profit du pH d'une solution pour sélectivement faire précipiter un ion ?

## 3.2 Précipitation par modification de pH

### 3.2.1 Existence d'un précipité et pH

**Remarque** Exemple de rédaction proposée, qui n'aurait pas de sens pour l'exemple de la bauxite, puisque l'aluminium est amphotère !

On suppose avoir du Fer (III) et de l'Aluminium (III) en solution aqueuse, en présence d'ions hydroxydes dont la concentration est liée au pH de la solution. On se place avant formation de précipité, avec les concentrations approchées suivantes :  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = C_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{Al}^{3+}] = 3C_0 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Les équilibres de précipitation considérés sont :



et



Si l'on souhaite avoir moins d'1% de fer en solution (99% précipitent), on a :

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (3.6)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{C_0 K_e^3}{100 K_{s1}} \quad (3.7)$$

ce qui amène à  $\text{pH}_1 = 2,8$  (au delà, plus de fer précipite).

Si l'on souhaite ensuite avoir au moins d'99% d'aluminium en solution (1% précipitent), on a :

$$K_{s2} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (3.8)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{99 \cdot 3C_0 K_e^3}{100 K_{s2}} \quad (3.9)$$

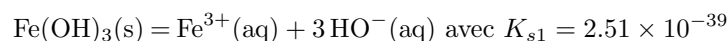
ce qui amène à  $\text{pH}_1 = 4,2$  (en dessous, plus précipitent).

On a donc une gamme de pH entre 2.8 et 4.2 dans laquelle au moins 99% du fer est sous forme de précipité et au moins 99% de l'aluminium est en solution ! Ils ont été séparés.

Étudions la bauxite, minéral dont on extrait l'aluminium (donner les chiffres pour l'élaboration industrielle, BUP ou Élémentarium). Il s'agit d'un solide composé majoritairement (et on fera l'hypothèse de « seulement ») les hydroxydes de fer (III) et d'aluminium (III).

Il convient, avant d'extraire l'aluminium et de réaliser la réduction en aluminium métallique, de séparer le fer de l'aluminium ! Pour cela, on va utiliser en même temps les propriétés de précipitation du fer et de l'aluminium, mais aussi la capacité qu'a ce dernier à former des complexes.

En effet, on a des équations :



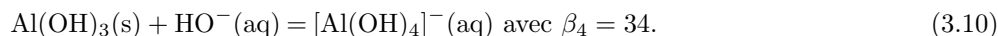
et



permettant d'établir, comme on l'a vu en chimie des équilibres de précipitation, les domaines d'existence des précipités ici hydroxydes. [le faire pour le fer ou l'aluminium ; fait dans le FOSSET, autour des p. 886, pour une concentration en fer (III) de  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , avec  $K_{s1} = 1.0 \times 10^{-38}$ , et une concentration égale en aluminium (cadre du laboratoire étude théorique).] Les pH limites d'existence du solide sont respectivement de 2 et 4 pour l'hydroxyde de fer (III) et l'hydroxyde d'aluminium (III). On se dit alors qu'il faudrait se placer entre les deux pour tenter d'extraire l'un de l'autre... pourtant, une technique bien plus efficace existe, et consiste à exploiter le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium (III).

En effet, pour une solution aqueuse contenant de l'aluminium III, on a pu remarquer dans les cours précédents que par ajout de soude, on passait d'une solution limpide à une solution avec précipité (l'hydroxyde d'aluminium (III)), puis finalement à une solution à nouveau limpide.

Cela est dû à l'existence d'un équilibre de précipitation :



Il est donc possible d'établir de pH tel que la dernière particule de solide hydroxyde d'aluminium (III) disparaît, que l'on trouve égal à 10. [On complète alors le diagramme d'existence/prédominance associé aux espèces aluminées.]

En mettant en vis-à-vis les deux diagrammes, on remarque donc que l'on peut faire précipiter sélectivement le fer sous forme d'hydroxyde de fer (III) dès que l'on a dépassé le pH de 10, au-delà duquel l'hydroxyde d'aluminium (III) est totalement dissout en tétrahydroxyaluminate !

### 3.2.2 Influence du pH sur la solubilité

**Remarque** Légèrement hors sujet.

On pourra en parler en disant que l'influence du pH n'es'arrête pas à la précipitation « sélective », il s'agit ensuite d'optimiser la quantité de précipité que l'on obtient alors même qu'on a qu'une seule espèce à faire précipité : mais c'est le même principe.

Voir cours « Précipitation » de M. LECONTE.

Transition : nous venons de voir quelques exemples de précipitations sélectives et de facteurs à notre portée pour les mener à bien. Cependant, elles étaient toutes réalisées en solutions aqueuses ; pourtant, vous connaissez une famille de précipitations sélectives très importante dans la vie du chimiste : celle de la recristallisation ! Cette dernière joue principalement sur deux facteurs.

## 3.3 Influence du solvant et de la température

### 3.3.1 Généralités

Un soluté toujours « soluble » dans un solvant, dans le sens où même si la solubilité est faible, elle n'est pas nulle. Cela doit être gardé à l'esprit, notamment dans la suite où l'on souhaite précipiter sélectivement un produit d'intérêt : il faudra le faire dans un minimum de solvant pour perdre le minimum de quantité de matière !

### 3.3.2 La recristallisation

[Décrire le protocole de recristallisation à partir du BERNARD.] La recristallisation est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité (dont on rappelle la définition) entre un produit et d'éventuelles impuretés dans un solvant choisi.

Il faut alors choisir ce solvant : il faut que le produit d'intérêt y soit soluble à chaud mais peu soluble à froid ; que les impuretés soient solubles à chaud et à froid.

## Conclusion

Retour sur les trois précipitations étudiées : par « substitution » de l'anion, par modification du pH ou par jeu du solvant et de la température...

Point commun dans toutes ces précipitations sélectives : concernent des espèces différentes, en particulier possédant des propriétés physiques différentes (produits de solubilités, coefficients stœchiométrique, solubilités)... Amène

alors à réfléchir à la précipitation sélective comme une méthode de séparation de diastéréoisomères, qui possèdent des propriétés physiques différentes... et donc aux dédoublements de racémiques : sera vu plus tard dans le cursus (L2/L3).

## Fiche 4

# Dédoublement de racémique

### Ressources utilisées

- Fiche de M. LECONTE
- Leçon de A. LASBLEIZ, correction de B. SÉCORDEL
- Cours de Laure GUY, prise de notes
- A. COLLET, Molécules Chirales, disponible sur scholarvox.
- Voir cours en ligne T. WALLACE

Ceci est une reprise des notes prise lors du cours de L. GUY, pas une leçon en tant que telle.

### Introduction

Pourquoi le dédoublement (la séparation) de racémique ? Les synthèses organiques mène souvent, sans conditions particulières, à des mélanges racémiques.

Or le milieu biologique est un milieu chiral : cela signifie que les interactions et leurs énergies dépendent des énantiomères.

Ajouter de la chiralité à un médicament, c'est augmenter son efficacité voire se protéger d'effets secondaires de l'un des énantiomères, potentiellement néfaste. En pharmacologie, l'énantiomère actif est appelé eutomère, l'énantiomère non (ou moins, ou différemment) actif est appelé distomère.

**Exemple** Thalidomide en 1960, distomère toxique ! eutomère sédatif ; clopidogrel (plavix)...

Quelles sont les voies d'obtention d'un énantiomère pur ?

- Hémisynthèse à partir du réservoir chiral ;
- synthèse asymétrique à partir de substrats pro-chiraux (catalyseur chimique ou catalyseur enzymatique) ;
- séparation d'un mélange racémique, par ordre d'utilisation :
  1. par chromatographie ;
  2. par cristallisation ;
  3. par dédoublement cinétique.

La séparation d'énantiomères dans un mélange (racémique) ne peut reposer sur leurs propriétés physiques, qui sont identiques. En revanche, leurs propriétés chiroptiques, c'est à dire liées à l'interaction entre la lumière et le milieu chiral, permet de les identifier/séparer.

### 4.1 Les mélanges racémiques

Il existe trois types de mélanges racémiques :

**Racémique vrai** les plus fréquents (env. 90%), dont on peut réaliser un cristallisation hétérochirale, ordonnée/régulière.

**Conglomérats** moins fréquents (env. 10%), dont on peut réaliser un cristallisation homochirale.

**Pseudo-racémique** bien plus rares, dont on peut réaliser un cristallisation hétérochirale, désordonnée/irrégulière.

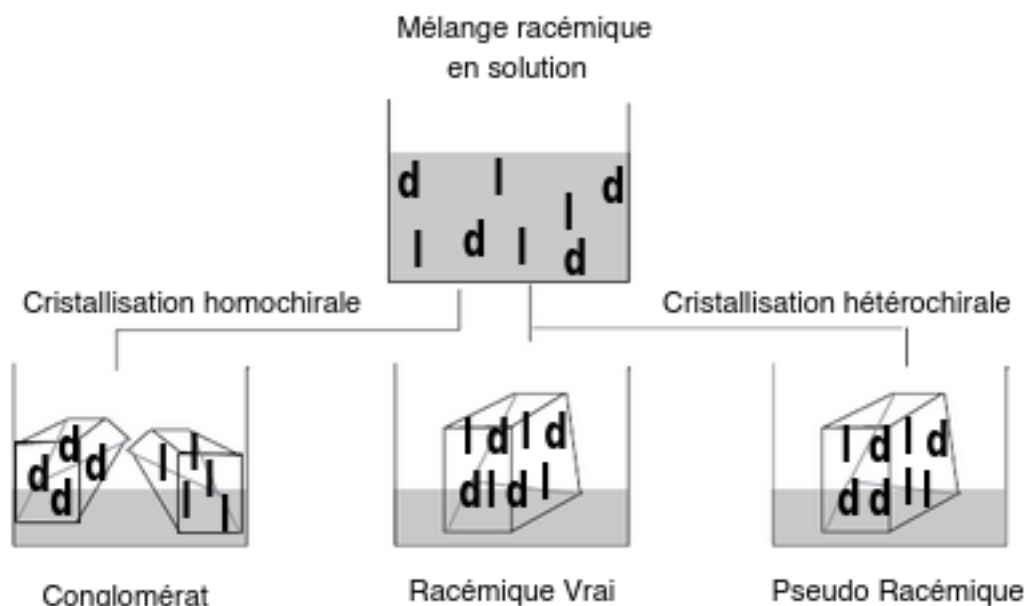


FIG. 8.5 – Modes de cristallisation des mélanges racémiques.

FIGURE 4.1 – Source : COLLET, p. 180 et quelques

On peut aussi considérer leurs diagrammes binaires de fusion ; avec 2 points eutectiques pour les racémiques vrais, 1 pour les conglomérats et 0 point particulier pour les pseudo-racémiques. On comprend alors que pour les conglomérats, la cristallisation permet d'obtenir l'un ou l'autre des énantiomère pur par cristallisation par déplacement de la composition du mélange vers la droite ou la gauche ; pour les racémiques vrais, c'est moins souvent le cas, et on reste souvent autour d'une composition ne menant qu'à des cristaux hétérochiraux.

Finalement, il manque une notion de solubilité dans l'étude des diagrammes binaires, on étudie alors les racémiques à l'aide de diagrammes ternaires.

## 4.2 Séparation par cristallisation

### 4.2.1 Principe du diagramme ternaire

Un diagramme ternaire est une projection isotherme des trois diagrammes binaires de fusion constituant le mélange (donc dans notre cas, les deux énantiomères et le solvant).

**Remarque** Très bien traité dans le COLLET, p. 190.

### 4.2.2 Application à la séparation

## 4.3

## Conclusion