

LC04 - Séparations, purifications, contrôle de pureté (Lycée)

May 21, 2019

Contents

1	Synthèse de l'arôme de banane	3
1.1	Synthèse	3
1.2	Expérience en préparation : Estérification de Fischer	3
1.3	Séparation : extraction	3
1.3.1	Analyse des phases et stratégie :	3
1.3.2	Expérience : décantation	4
1.4	Purification :	5
1.4.1	Expérience : lavage	5
1.4.2	Distillation	5
1.5	Contrôle de pureté : CCM	6
2	Synthèse de l'aspirine	7
2.1	Expérience en préparation : Synthèse	7
2.2	Purification : recristallisation	7
2.2.1	Principe :	7
2.2.2	Expérience :	8
2.3	Contrôle de pureté : Banc Koffler	8
3	Conclusion	9
4	Annexe	10
4.1	Estérification : mécanisme	10
4.2	Soyons clair sur les termes :	10
4.2.1	Séchage d'un solide :	10
4.2.2	filtration et Essoage	10
4.2.3	Lavage et extraction	10
4.2.4	Contrôle de pureté et caractérisation	11

Prerequis

- Solubilité
- interactions intermoléculaires
- bases de chimie organique

- groupes caractéristiques
- notion de phase

Références :

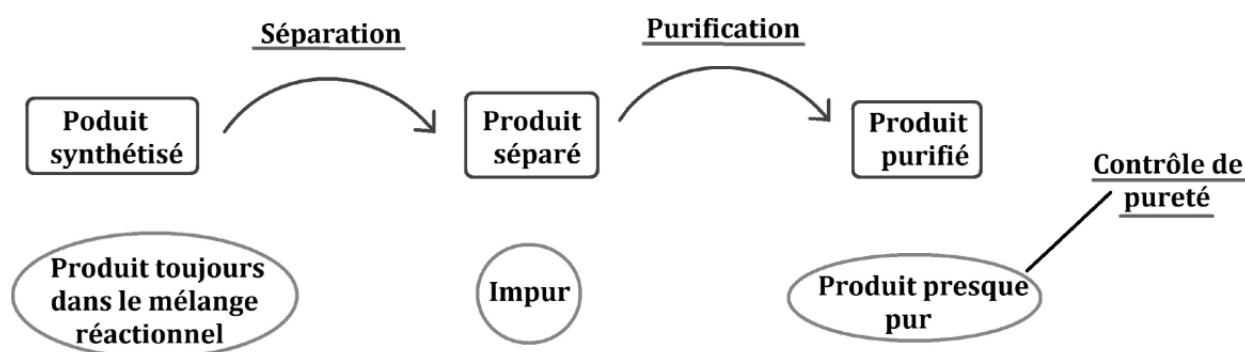
- *Techniques expérimentales en Chimie* J'intègre Bernard Pour les définitions des techniques
- *La chimie expérimentale 2* JFLM Pour toutes les manip

LANCER LE BANC KOFFLER AU DÉBUT DE LA PRÉPARATION !!!

Le niveau de cette leçon est plutôt transversal sur le lycée. Il s'agit de beaucoup manipuler et de dire abondamment les précautions que l'on prend et expliquer les étapes. On peut en effet imaginer cette leçon comme un TP-Cours.

Introduction

Lors de la synthèse d'un produit, il se pose bien souvent la question de l'isolement de celui-ci. Cette question est cruciale dans le domaine de la santé pour la production de médicaments par exemple. Il ne faut pas donner des restes de réactifs aux patients. Voici le schéma de principe



de la synthèse organique. Ici, on ne s'intéressera qu'aux étapes soulignées. On propose les définitions :

Séparation : ensemble des étapes qui permettent de sortir le produit d'intérêt du milieu réactionnel. A la suite de cette étape, les espèces non souhaitées sont sous formes de trace et on ne peut plus les distinguer macroscopiquement

Purification : ensemble des étapes qui permettent d'augmenter la pureté du produit séparé c'est à dire de diminuer la proportion de résidus de synthèse

On va travailler sur la synthèse de l'aspirine (faite en préparation) et sur l'arôme de banane. Deux molécules très intéressantes dans les domaines médicaux et industriels.

1 Synthèse de l'arôme de banane

1.1 Synthèse

On regarde le cas avec catalyse acide de la synthèse de l'éthanoate d'isoamyle¹ (arôme de banane) :

Voir le mécanisme en annexe.

On va simplement écrire l'équation bilan : $Acide + Alcool = ester + eau$ (Remplacer par les formules bien entendu).

1.2 Expérience en préparation : Estérification de Fischer

Voir JFLM *La chimie expérimentale 2* p87 On le fait avec catalyse² acide et sans Dean Stark³.

Protocole :



Expérience :

L'expérience se retrouve dans *La chimie expérimentale* p87 et ne sera donc pas détaillée ici. Cette réaction est faite en préparation.

Dans le ballon, au final réactifs et produits coexistent. Il reste un peu d'acide aussi.... Bref, il faut séparer le **produit de synthèse** (ester) des **résidus de synthèse** (eau, alcool, acide, acide carboxylique).

Il y a deux phases. Une phase organique et une phase aqueuse.

1.3 Séparation : extraction

Voir JFLM p86 pour le détail.

On exploite ici les différences de solubilité des espèces chimiques en fonction du solvant.

1.3.1 Analyse des phases et stratégie :

On regarde les propriétés des constituants du mélange :

Comme les équilibres de solubilité ont lieux dans les deux phases, il y a obligatoirement un peu de chaque réactif dans chaque phase. Cependant, plus sa solubilité est grande dans ce solvant et plus on y trouvera une portion importante de la quantité initiale de matière. Ainsi, l'ester qui est peu soluble dans l'eau sera présent majoritairement dans la phase organique.

On en déduit que dans la phase aqueuse (a priori en dessous au vue de sa densité), il y a un peu de tout et beaucoup d'acide éthanolique.

Dans la phase organique, on trouvera beaucoup d'alcool, un peu d'acide et beaucoup d'ester.

On veut récupérer notre produit. Il faut donc garder la phase organique et non la phase aqueuse.

¹voir le poly *LC10 - Du domaine macroscopique au*

²Le rendement dépend très peu de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67% avec un alcool primaire, de 60% avec un alcool secondaire et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire

³Il permettrait d'enlever l'eau des produits au fur et à mesure ce qui tire l'équilibre thermo) vers la formation des réactifs.

3-méthylbutan-1-ol	M= 88,1 g.mol ⁻¹ ; $\theta_{éb}$ = 128°C; d = 0,81 Peu soluble dans l'eau salée	Inflammable irritant
Acide ethanoïque	M= 60,1 g.mol ⁻¹ ; $\theta_{éb}$ = 118°C; d = 1,05 Très soluble dans l'eau salée	Corrosif (peau, yeux)
ethanoate (base conjuguée	Peu soluble dans l'eau salée	Corrosif (peau, yeux)
ethanoate de 3-méthylbutyle (produit)	M= 130,2 g.mol ⁻¹ ; $\theta_{éb}$ = 142°C; d = 0,87 Très peu soluble dans l'eau salée	inflammable
eau	densité d = 1,3	

Il est donc possible de séparer un mélange dont chacune des quantités étaient appréciables à l'oeil nu, en jouant sur la différence des propriétés des solvants⁴ (liquides non-miscibles) vis à vis du produit d'intérêt.

Ici, on souhaite séparer la phase organique qui contient la majorité du produit du reste du milieu réactionnel.

1.3.2 Expérience : décantation

La séparation de deux liquides non-miscibles se fait à l'aide d'une ampoule à décanter. Après avoir secoué une ampoule, il faut toujours ouvrir le robinet en l'air (cf. manipulation) pour éviter de conserver une surpression dans l'ampoule (du gaz peut être produit lors d'un mélange. Puis on la laisse reposer sur son support. Il est d'ailleurs plus efficace d'effectuer plusieurs extraction qu'une seule pour un volume total de solvant d'extraction identique. On explique le principe. Le mélange de deux liquides de densité différente conduit à une stratification. Si les produits sont non miscibles, la gravité fait passer d'une émulsion à un système diphasique.



Expérience :

Faire la décantation.

Ne pas oublier d'enlever le bouchon, si non ça décante pas. Ne pas orienter vers les gens quand on dégaze.

Il peut être bon de faire un tableau où on indique à chaque étape les phases où chaque espèce est majoritairement présente.

Pour mettre en évidence le rôle de la décantation qui va suivre, il faut garder un peu de la solution d'intérêt obtenu ici pour comparer.

⁴En ce sens, un essorage où on sépare le solide et le liquide est une séparation.

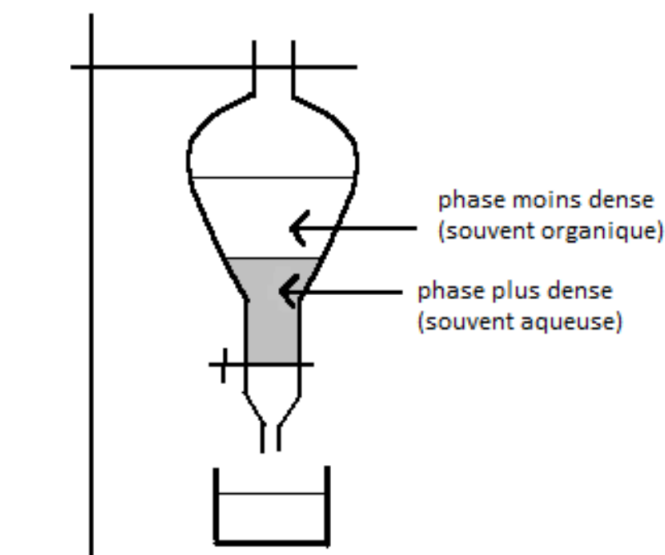


Figure 1: Schéma d'une ampoule à décanter.

1.4 Purification :

1.4.1 Expérience : lavage

On souhaite se débarrasser des traces d'acide carboxylique. Pour cela⁵



Expérience :

On lave deux fois à l'eau salée et on récupère la phase organique. Cette dernière est moins soluble en présence ions.

Le JFLM préconise l'utilisation d'une eau distillée froide pour limiter la quantité du produit d'intérêt qui passe dans la phase aqueuse (la solubilité baisse souvent avec la température). Notons également que cela réduit la solubilité des impuretés. Par ailleurs la convection due aux agitations va sûrement très vite homogénéiser la température des 2 phases.

Il nous reste l'ester voulu et l'alcool non désiré.

1.4.2 Distillation

Voir la *chimie expérimentale* p145 On va ici exploiter le fait que les espèces en présence ont des températures d'ébullition différentes. Ici, l'alcool boue à plus basse température que l'ester.

On doit admettre que les premières vapeurs d'un mélange sont plus riches en le composé le plus volatil.

Sachant cela, on peut expliquer la distillation simple⁶ :

⁵On peut ruser et faire passer l'acide carboxylique sous forme de base conjuguée qui est encore plus soluble dans l'eau. Pour cela, on place la phase organique dans un Erlenmeyer (à cause du dégagement gazeux, il ne faut pas le faire dans l'ampoule) puis on ajoute une solution saturée de NaHCO_3 (base). Ensuite, on réalise à nouveau la décantation précédente. Mais cela rend le lavage inutile et je voulais quand-même l'illustrer

⁶Elle fonctionne si les composés à séparer ont des températures d'ébullition assez différentes

 Expérience :

On met à bouillir le ballon qui s'appelle alors "**bouilleur**". Les vapeurs s'échappent par le tuyau avec le réfrigérant. Elles tombent du fait de la pente dans un contenant pour former ce qu'on appellera le **Distillat**. Un thermomètre est là pour surveiller la température en haut de colonne. On souhaite en effet que les vapeurs demeurent à la température d'ébullition du composé le plus volatil.

Ici, puisque l'on enlève les vapeurs riches en alcool, qui vont se re-liquéfier dans le distillat le contenu du bouilleur va devenir plus riche en ester.

Peut-être que ce n'est pas la peine de faire la manip mais monter le montage pour en parler peut être intéressant.

Nous avons purifié le solide où les impuretés étaient en plus petites quantités, à l'échelle microscopique, et en jouant sur l'évolution d'une caractéristique de l'espèce (la solubilité qui diffère selon le solvant ou température d'ébullition du corps pur).

la purification conduit à un léger sacrifice d'une partie du produit d'intérêt (lors de la distillation par exemple).

1.5 Contrôle de pureté : CCM

Voir : *la chimie expérimentale p111*

L'éluant est un liquide qui va monter par capillarité à la surface d'une plaque de silice. Il va entraîner avec lui les substances que l'on a déposé sur la plaque. Cependant, ces substances sont différentes et n'ont pas les mêmes interactions électrostatiques (Wan der Waals ou liaisons Hydrogènes) avec la plaque mais aussi avec l'éluant.

 Expérience :

On réalise ici 5 dépôts : ester, alcool, acide, produit brut, produit purifié. Pour l'éluant voir JFLM.

A une date t , on mesure le **rapport frontal** pour chaque substance, c'est la hauteur d'ascension de chaque dépôts divisé par la hauteur d'ascension de la ligne correspondant à l'éluant.

Les différences d'affinité chimique éluant-produit et produit-plaque explique des vitesses de montée différentes et donc des rapports frontaux différents

On veut comparer les rapports frontaux des réactifs pur avec celui du produit obtenu pour y déceler leur présence.

Il s'agit ici d'une caractérisation car on répond à la question "qu'y a-t-il dans mon mélange ?"

On peut en profiter pour faire remarquer qu'il s'agit aussi d'une technique de séparation et purification assez efficace. Cependant, on a d'autres dispositifs plus efficaces pour séparer de grandes quantités (chromatographie sur colonne ou en phase mobile)

♪ Transition:

Nous allons passer à un autre exemple dans laquelle les produit de la réaction ne sont plus sous phase liquide. Il va donc falloir nous munir d'autres outils afin de séparer, purifier et contrôler la pureté.

2 Synthèse de l'aspirine

2.1 Expérience en préparation : Synthèse

Pour en savoir plus sur l'aspirine et sa synthèse, il faut consulter la page [Wikipédia](#) traitant du sujet.

🌸 Expérience :

Voir JFLM *La chimie expérimentale 2* p 151

C'est une estérification. On a recours à un anhydride d'acide Hors programme^a. (mécanisme d'addition puis élimination)

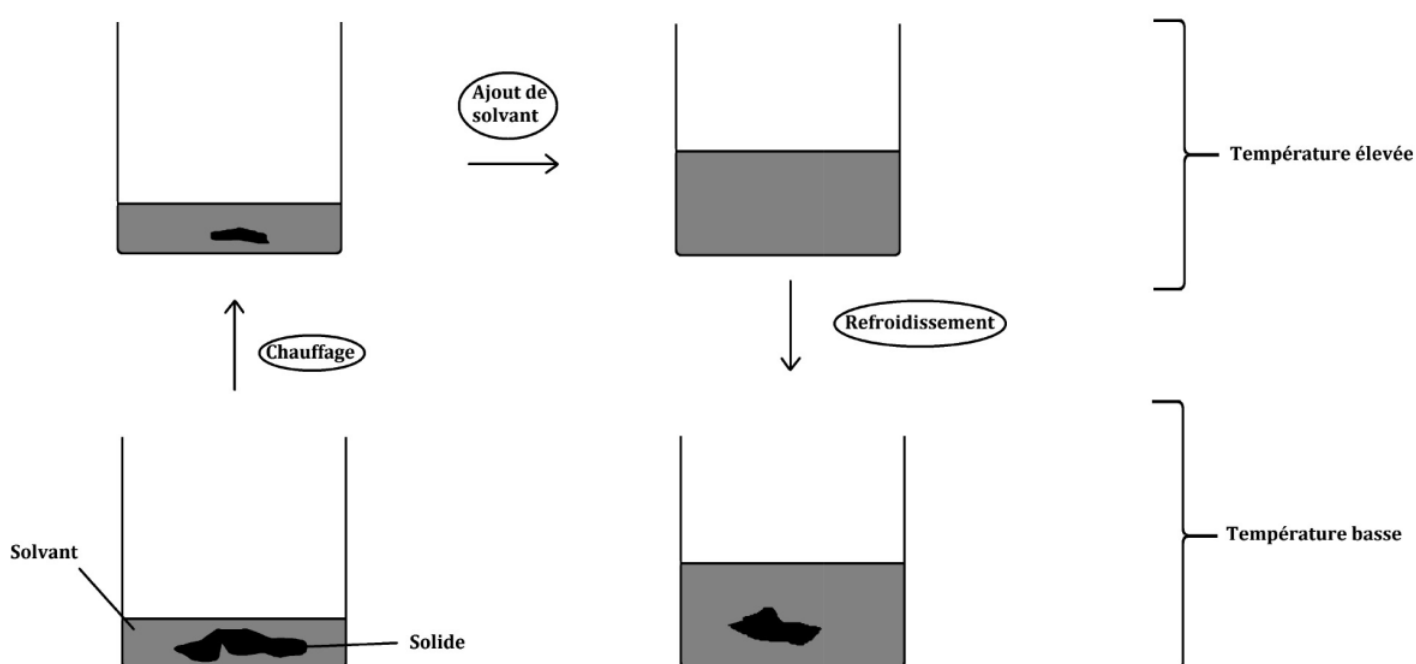
EN préparation : On Fait la partie 9.2 : Réaction du JFLM.

^aC'est pour avoir une réaction totale car le rendement est de 5% dans le cas d'un alcool tertiaire.

Dans le milieu réactionnel, il reste : le produit, l'acide méthanique aussi produit, de l'alcool et peut-être un peu d'acide. Tout est à l'état solide. **En récupérer un morceau pour plus tard. au Banc Koffler**

2.2 Purification : recristallisation

2.2.1 Principe :



La solubilité augmente à chaud. On chauffe et on met juste ce qu'il faut de solvant pour dissoudre le solide. Puis, on refroidit très lentement. Un refroidissement lent permet de former de petits cristaux lors de la cristallisation. Les impuretés, sont en trop faible quantité pour recristalliser et restent en solution.

2.2.2 Expérience :

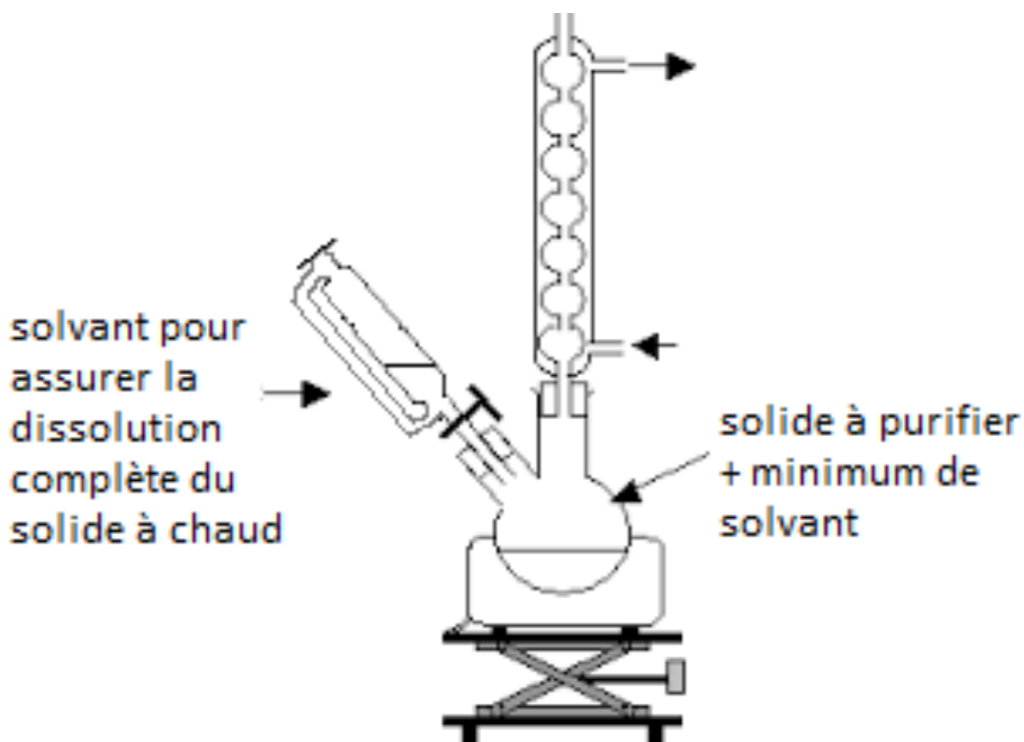


Figure 2: Montrer le montage de la recristallisation sur transparent.

Expérience :

On place le tout dans un mélange eau-méthanol à 1/5 car l'acide acétylsalicylique y est peu soluble à froid. On suit alors les étapes de JFLM (sans faire de filtrage à chaud) et on fait la recristallisation devant le jury; Ne pas hésiter à bien racler les parois du ballon pour permettre à la recristallisation d'avoir lieu. Laisser alors refroidir lentement le mélange.

Sécher entre du papier filtre le produit de recristallisation pour l'étape suivante :

2.3 Contrôle de pureté : Banc Koffler

ON ENLÈVE LES GANTS !

Voir *Techniques expérimentales en chimie* p117

La température de fusion est une caractéristique importante des corps purs. **La température de fusion change en fonction de la pureté du produit.**

Espèce chimique	Température de fusion
Acide acétylsalicylique	138 à 140 °C
Acide éthanoïque	118 °C
Acide salicylique	158 à 160 °C
Alcool isoamylique	-117 °C

Le banc Koffler est une plaque graduée sur laquelle s'est installée un gradient de température. A gauche, on est à 260 °C et à droite à 45 °C. Il permet de tester la température de fusion des produits.



Expérience :

Il faudra l'étalonner juste avant de faire la mesure. Pour le nettoyage, on balaye avec un coton suivant la largeur du banc pour ne pas casser le gradient thermique

Tester le brut de synthèse recueilli plus tôt ainsi que le produit recristallisé en commençant par ce dernier.

Si $T < T_{tab}$, c'est souvent dû à la présence d'impuretés. Il faut alors purifier.

Si $T > T_{tab}$, cela signifie qu'il reste du solvant plus volatil que le produit dans les cristaux⁷

la pureté d'un produit synthétisé est testé en comparant ses caractéristiques à des valeurs tabulées ou des produits de référence.

3 Conclusion

Après une synthèse, il faut séparer en majorité les produits de la réaction, Il faut ensuite purifier le produit d'intérêt des autres produits encore présents à l'état de traces, et donc minoritaire. Enfin, il faut contrôler la pureté du produit purifié en le comparant à des valeurs tabulées.

Dans cette leçon, on a vu quelques techniques expérimentales pour séparer, purifier ou bien contrôler la pureté d'un produit. Il y en a bien d'autre, notamment, la prochaine fois, on pourra parler de spectroscopie qui est un moyen de contrôle.

On note aussi la possibilité de réduire les étapes de séparation (réactions sans solvant,...) et purification (économie d'atomes, réaction plus sélectives) ce qui s'inscrit dans le cadre de la chimie verte.

4 Annexe

4.1 Estérification : mécanisme

4.2 Soyons clair sur les termes :

4.2.1 Séchage d'un solide :

Technique expérimentales en Chimie p105

⁷En se vaporisant, il a refroidi localement le banc et a faussé notre étalonnage.

On veut éliminer le solvant. Pour cela, on ajoute des sels anhydres inertes chimiquement qui vont enlever le solvant.

4.2.2 filtration et Esoage

Technique expérimentales en Chimie p93

On utilise un Buchner.

- Couper l'aspiration en débranchant le tuyau de la fiole pour éviter qu'un retour d'eau aille dans le filtrat.
- triturer le solide
- remettre du liquide
- rebrancher la fiole

Citation merveilleuse : "Quand vous essorez votre linge, ce que vous gardez, c'est les [vêtements]. Pas l'eau."

essorer c'est garder le solide

filtrer c'est garder le liquide

4.2.3 Lavage et extraction

Technique expérimentales en Chimie p97

Cela se passe dans une ampoule à décanter. On tire profit du coefficient de partage dû aux équilibres de solubilité d'une espèce entre deux phases.

Privilégier N lavage avec des volumes V/N par rapport à un seul lavage à V pour un meilleur rendement.

Il faut déboucher l'ampoule quand on décante.

laver c'est quand on ne récupère pas la même phase que celle qu'on rajoute.

extraire, c'est quand on garde la phase qu'on ajoute. Exemple : il y a du I_2 dans l'eau. Je **lave** en ajoutant du cyclohexane N fois en gardant toujours l'eau.

Si je garde le cyclohexane, j'extrais.

Pour que l'extraction marche, le soluté doit être plus soluble dans la phase que l'on ajoute.

4.2.4 Contrôle de pureté et caractérisation

Contrôle de pureté : on cherche à quel point notre "produit" de synthèse contient ce qu'on voulait former (10%, 99%...

caractérisation On veut juste savoir quels espèces on a dans le mélange. et caractérisation

Synthèse de l'éthanoate d'isoamyle LC10 1/2

(catalyse acide :)

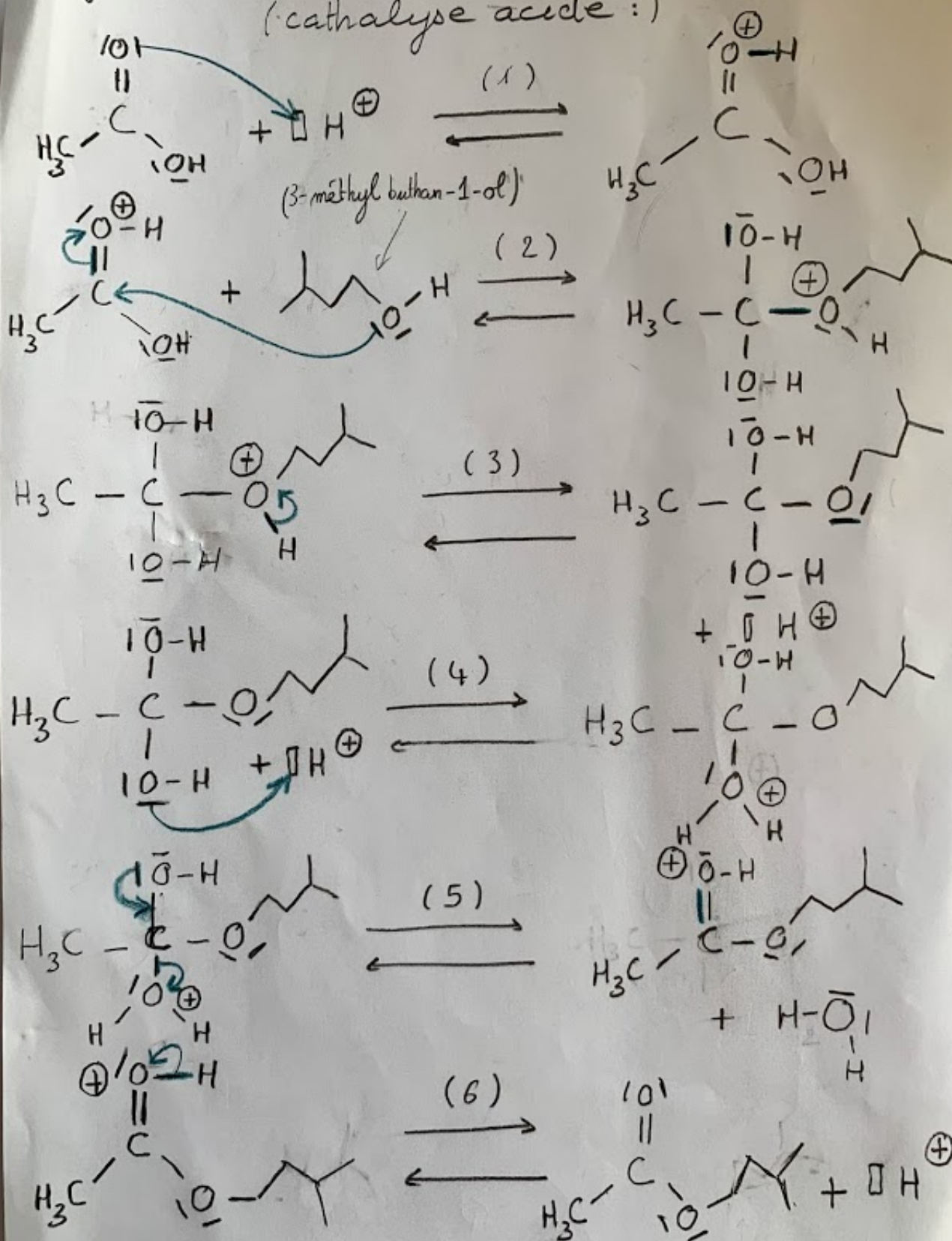


Figure 3: mécanisme de l'estérification