

LC-10-Synthèses, Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

- réactifs limitants
- représentation des molécules
- Fonctions chimiques
- Solvants
- Synthèses organique
- Extraction, séparation
- Solubilité, miscibilité
-

Références

- [1] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [2] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.
- [3] Elodie Martinand-Lurin and Raymond Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de Boeck, 2012.
- [4] Jacques Mesplède and Jérôme Randon. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. CAPES et agrégation de sciences physiques Chimie. Bréal, Rosny-sous-Bois, [nouvelle édition]. édition, 2004.
- [5] Jacques Mesplède and Christine Saluzzo. *100 manipulations de chimie organique et inorganique*. CAPES et agrégation de sciences physiques Chimie. Bréal, Rosny-sous-Bois, [nouvelle édition]. édition, 2004.

🔗 [RessourceS CCM](#) Il explique pourquoi on sature l'atmosphère toussa toussa.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Synthèse : Synthèse du paracétamol	3
3	Séparation	3
3.1	Solide/liquide	3
3.2	Liquide/liquide	4
4	Contrôle de pureté	4
4.1	Température de fusion : le banc Köfler	5
4.2	Chromatographie sur couche mince (CCM)	5
4.3	Spectre IR (optionnel)	5

5 Purification	5
5.1 Purification d'un solide : recristallisation	5
5.2 Purification d'un liquide : lavage et séchage	6
5.3 Rendement	6
6 Conclusion	6
7 Passage de mathieu	6
8 Identification, contrôle de pureté	6
8.1 Température de fusion	6
8.2 Chromatographie sur couche mince	7
9 Purification	7
9.1 Recristallisation	7
9.2 Que faire si le produit est liquide ?	7
10 Conclusion	7
11 Questions	8

1 Introduction

Introduction pédagogique

Objectifs pour les profs

- rappeler les gestes de sécurité en labo
- TP cours, montrer les gestes techniques au élèves
- montrer une vision d'ensemble du post-traitement d'une synthèse
- c'est l'occasion de parler à nouveau des solvants et de la chimie verte

Objectifs pour les élèves

- repérer le matériel adéquat pour réaliser le traitement du produit réactionnel
- savoir prélever les réactifs pour une synthèse
- choisir à l'aide des données le solvant extracteur
- interpréter une CCM et conclure la pureté des produits

Les élèves auront un tp blablabla (paracétamol, aspirine, hydrodistillation, etc). On insiste à chaque étape sur les pictogrammes qu'on peut voir sur les produits (port de lunette, blouse, gants, hotte).

Remarque

Merci aux agrégatifs d'avant qui ont peut-être bcp influencé cette leçon. (cf. [Pascal Wang](#))

Remarque

On fait la manip' en fonction de ce qui est imposé : synthèse du paracétamol [3] p.37 (solide), estérification [1] p.76 (liquide) pour l'éluant de la CCM voir [LLS](#), si c'est l'hydrodistillation on fait le limonène [5] p.190 ou les deux si on est chaud mais on pourra pas tout montrer.

Introduction générale

Brut réactionnel : Après l'arrêt de la réaction, le milieu réactionnel contient les produits synthétisés, le solvant, le catalyseur et éventuellement les réactifs en excès (ou en défaut si la réaction n'est pas totale) et des impuretés. Cet ensemble est appelé brut réactionnel. **Pour les définition** p.23 La majorité des protocoles de synthèse organique est organisée en 3 grandes étapes :

- **La transformation** à proprement parler, au cours de laquelle les espèces réactives sont transformées en produits : étape souvent effectuée dans un dispositif à reflux ;
- L'isolement du produit d'intérêt des autres espèces présentes (solvant, catalyseur, réactif non transformé, produits non désirés) : cette étape peut nécessiter de mettre en œuvre une extraction liquide-liquide, une filtration ou encore l'évaporation du solvant.
- L'analyse du produit isolé, suivie éventuellement d'une purification : pour cela, des tests chimiques peuvent être réalisés, une température de changement d'état peut être mesurée (point de fusion, température d'ébullition), une chromatographie sur couche mince peut être mise en œuvre. Si le produit isolé n'a pas la pureté souhaitée, celui-ci peut être purifié par recristallisation s'il est solide ou distillation fractionnée s'il est liquide.

Remarque

Pour chaque instruments mentionnée, il faudrait les avoir sur la paillasse pour pouvoir montrer le principe en direct même si on les utilise pas dans le cadre de la synthèse.

2 Synthèse : Synthèse du paracétamol

On projette le montage tout en le montant. On monte le le montage à reflux avec l'ampoule à coulée devant le jury, tout en expliquant ce qui suit :

- ce qu'il y a dans le ballon : l'aniline, le solvant (l'eau), le catalyseur (acide)
- on chauffe pour augmenter la cinétique (et la thermo?)
- puisque l'on chauffe, on ajoute un réfrigérant à boules pour augmenter la surface d'échange thermique
- on utilise une ampoule à coule pour éviter des réactions parasites

On prend notre ballon préparé pendant la préparation pour la reste de la leçon.

On pipete devant eux.

3 Séparation

But

A l'issue d'une synthèse, le produit d'intérêt est très souvent mélangé avec le reste du milieu réactionnel. Comment isoler le produit d'intérêt du reste du milieu réactionnel ?

3.1 Solide/liquide

[2] p.93 [3] au début du livre

Définition

Filtration/essorage : Technique utilisées en chimie pour séparer un solide d'un liquide

Filtration par gravité La filtration peut s'effectuer simplement par gravité en utilisant un entonnoir muni d'un papier filtre plissé. Cette méthode est **lente** et ne permet pas une séparation optimale du solide et du liquide.

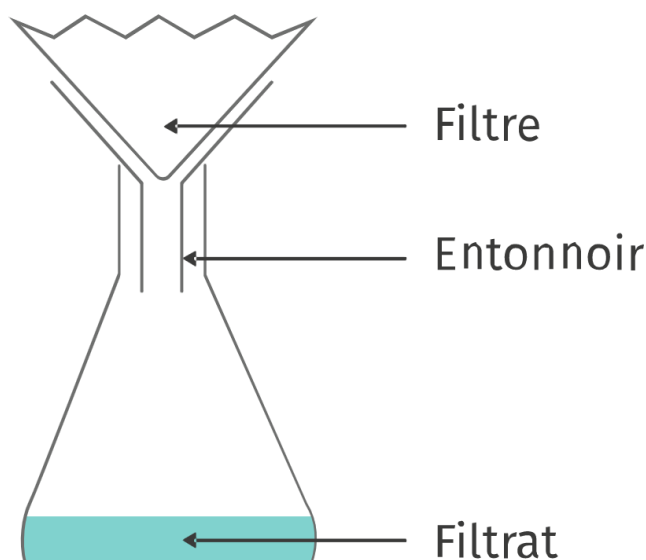


FIGURE 1 – Filtration par gravité

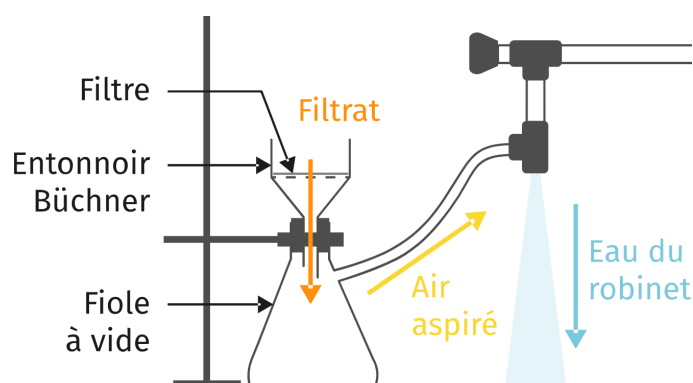


FIGURE 2 – Montage filtration sur Büchner

Filtration sur Büchner Il s'agit d'une filtration sous vide. L'aspiration du liquide est alors assurée par une trompe à eau. (On fait la filtration du paracétamol pendant ce temps, pour la mise en pratique voir [2] p.95)

Attention

On parle de lavage lorsque l'on récupère le solide et de filtration lorsque l'on récupère le liquide.

Un essorage est souvent suivi d'un **lavage**. On fait les gestes.

3.2 Liquide/liquide

[2] p.97 On le fait avec l'ester synthétisé ou le limonène (si on a fait une hydrodistillation [4] p.190)

Au tableau, on projette les différentes propriétés des solvants : solubilité du soluté, miscibilité des solvants (exemple : eau, éthanol, éther, etc) Ici, on fait la simple séparation des phases ! Parce que le lavage et les extractions multiples sont introduites après pour purifier

Important

On essore un solide (on le sépare de la phase liquide). On filtre un liquide pour se débarrasser des impuretés solides.

4 Contrôle de pureté

4.1 Température de fusion : le banc Köfler

[2] p.117 Si la température de fusion est différente de celle tabulée (précision du banc de $\pm 2^\circ\text{C}$, pour faire mieux, on fait de la **calorimétrie différentielle**) :

- si elle est inférieure : cela est généralement dû à la présence d'impuretés qui diminuent la température de fusion d'un corps pur. Il faut alors procéder à la purification du solide
- si elle est supérieure : cela est généralement dû à la présence résiduelle de solvant peu volatil (eau) dans le solide. Le solvant s'évapore en consommant de l'énergie, ce qui retarde la fusion. Il faut alors laisser le solide sécher plus longtemps (étuve)

4.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Objectif La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse qualitative. Elle a pour but de séparer les produits d'un mélange et de permettre d'identifier un composé. Elle permet aussi, par comparaison, de vérifier sa pureté. On peut aussi suivre l'avancement d'une réaction en analysant des prélèvements successifs du milieu réactionnel afin de mettre en évidence l'apparition de produits et/ou la disparition de réactifs. On peut aussi purifier un composé par CCM en grattant la plaque, dissolvant le solide puis en éliminant la silice par filtration.

Principe de la CCM Considérons un mélange de composés que l'on souhaite séparer. Lors d'une CCM, le mélange est déposé sur un solide poreux adsorbant appelé phase stationnaire qui recouvre une plaque rigide inerte. La partie inférieure de cette plaque est mise en contact avec un solvant appelé phase mobile qui monte par capillarité : on parle d'élution et la phase mobile est appelée éluant. Lors de l'élution, les différents composés du mélange migrent par entraînement, plus ou moins haut sur la plaque du fait de la compétition entre trois phénomènes :

- l'adsorption des composés sur la phase stationnaire
- la solubilisation des composés dans l'éluant
- l'adsorption de l'éluant sur la phase stationnaire (qui remplace les composés adsorbés sur la phase stationnaire et les « pousse » alors vers le haut).

Ces trois phénomènes sont gouvernés par des interactions faibles de type interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène. Pour optimiser la séparation entre les trois acteurs (composé, adsorbant, éluant), il faut prendre en compte leur polarité et leur proticité.

Bonus : phase stationnaire La phase stationnaire est souvent une couche de gel de silice SiO_2 (polaire acide), d'alumine (polaire, d'acido-basicité dépendant du traitement) ou de cellulose qui sont des solides polaires sur une plaque d'aluminium, verre ou plastique. Les substances polaires sont alors adsorbées plus facilement et migrent moins efficacement. De plus, selon l'acidité/basicité de la phase stationnaire et de l'éluant, la proticité de la substance influence l'efficacité de migration.

4.3 Spectre IR (optionnel)

On fait le spectre IR du paracétamol. Il ne s'agit pas vraiment d'un test de pureté, plutôt d'existence du paracétamol puisqu'on dit qu'il existe dans quantifier précisément en quelle proportions vis à vis des éventuelles impuretés. On peut par contre faire ça avec de la RMN avec la hauteur des pics relatifs.

5 Purification

5.1 Purification d'un solide : recristallisation

Principe de la recristallisation La recristallisation est une méthode de purification des solides fondée sur la différence de solubilité à chaud et à froid entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés dans un solvant judicieusement choisi. Une recristallisation consiste à solubiliser à chaud (pas trop chaud pour ne pas liquéfier le solide à purifier) un composé solide impur dans un minimum de solvant (en utilisant un ballon avec un réfrigérant à eau et une ampoule d'addition isobare) dans lequel le solide pur est insoluble à froid. Si des impuretés sont éventuellement solubles à chaud, on peut les filtrer. 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. Il vaut mieux refroidir jusqu'à température ambiante puis éventuellement utiliser d'un bain de glace. Lors d'un refroidissement trop rapide, le solide piège une grande partie des impuretés rendant la purification peu efficace. Choix du solvant Le solvant idéal est (i) sélectif : le produit à purifier est soluble à chaud et insoluble à froid (facteur >5 sur la solubilité) tandis que les impuretés sont solubles à chaud et à froid (ii) minimise les pertes : le solvant ne réagit pas avec le solide à purifier. De

plus, il faut $T_{\text{éb, solvant}} < T_{\text{fus, solide}}$ pour éviter l'apparition d'une phase huileuse liée à la liquéfaction du solide. On choisit généralement un solvant avec des similarités physico-chimiques avec le solide à purifier.

Bonus : théorie La dissolution d'un solide étant généralement endothermique (sauf pour le calcaire). La loi de Van't Hoff donne que la constante de solubilité augmente avec la température. Lorsque le solvant de recristallisation est porté au reflux, le composé et les impuretés sont donc plus solubilisés. Quand la solution est refroidie, la solubilité diminue jusqu'à ce que la condition de précipitation soit réalisée : 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. Les impuretés étant idéalement en faible quantité, elles ne vérifient pas la condition de précipitation et restent en solution.

Opérations

- dissoudre le produit dans un minimum de solvant au reflux
- refroidir lentement le milieu pour recristalliser le produit ne pas utiliser un bain eau-glace directement sinon les impuretés seront de nouveau emprisonnées. Les impuretés sont alors généralement en trop petite quantité pour cristalliser, ils restent en solution.
- filtration et lavage
- on choisit le solvant qui solubilise le solide à chaud mais pas à froid, tandis que les impuretés sont toujours solubilisées (éventuellement il en reste à chaud et dans ce cas on peut filtrer, en prenant garde au refroidissement au contact du filtre qui peut faire cristalliser, ou utiliser une chromatographie sur colonne).

5.2 Purification d'un liquide : lavage et séchage

Extraction multiple

5.3 Rendement

On pèse pour avoir le rendement.

Etat du produit d'intérêt	Séparation	Purification	Contrôle de pureté
Liquide	Extraction (Ampoule à décanter)/ Filtration	Lavage (Ampoule à décanter)	Réfractométrie, CCM
Solide	Essorage (gravité/Büchner)	Recristallisation	Indice de réfraction (Réfractométrie), CCM, température de fusion (Banc Köfler).

6 Conclusion

On pourra voir d'autres moyens pour analyser un produit comme les spectres IR.

7 Passage de mathieu

Element imposé : recristallisation On met ce cours après celui sur la séparation et la synthèse. Cours en début d'année après les séances sur la sécurité en laboratoire.

8 Identification, contrôle de pureté

8.1 Température de fusion

Principe

On peut caractériser un composé chimique solide par sa température de fusion T_f . Exemple pour le paracétamol on a $T = 168^\circ\text{C}$ L'idée est de comparer la température de fusion de notre composée avec celle tabulée. On a alors 3 cas :

- $T_f = T_{fus,tab}$ produit identifié pur
- $T_f < T_{fus,tab}$ produit n'est pas pur
- $T_f > T_{fus,tab}$ produit n'est pas sec

On utilise un banc Köfler. On détermine la température de fusion du paracétamol. On rappelle les principes de sécurité sur slide (pas de banc, pas de produit inflammable).

8.2 Chromatographie sur couche mince

On présente le principe sur slide et en vrai. On montre notre résultat que l'on a pris en photo pour la projeter.

9 Purification

9.1 Recristallisation

Principe

Une recristallisation consiste à solubilité à chaud un composé solide impur dans un solvant dans lequel les impuretés sont solubles à chaud et à froid et le produit d'intérêt ne doit pas être soluble à froid. On donne le principe avec un tableau récap du paracétamol sur les solubilités des différents produits, réactifs.

9.2 Que faire si le produit est liquide ?

Le produit d'intérêt est mélangé avec le solvant, les autres composés du milieu réactionnel. On va utiliser un solvant de lavage qui doit respecter les conditions suivantes :

- les impuretés doivent être plus solubles dans le solvant de lavage que dans le produit de la synthèse
- il ne doit pas être miscible avec les produits de la synthèse

On réalise une extraction liquide/liquide. Il s'agit d'un lavage.

10 Conclusion

On parle de spectroscopie. De rendement.

BO

Synthèses chimiques

Cette partie aborde les principales techniques de synthèse, de séparation et de purification, avec les contrôles de pureté associés. Les réactions de la chimie organique mises en jeu sont supposées totales et sont classées par type. La notion de réactif limitant est réinvestie pour déterminer le rendement d'une synthèse à partir des masses ou des volumes de réactifs. La notion d'hydrogène labile est introduite en lien avec la notion de couple acide-base vue dans l'enseignement de spécialité de physique-chimie et mathématiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	- 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. Capacités expérimentales : ▪ Prélever les réactifs pour une synthèse. ▪ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.

11 Questions

- quelle température on peut mesurer avec le Banc Köfler ? on peut montrer jusqu'à 450°C
- étalonnage du banc Köfler ?
- faut prendre plus de temps sur la chromatographie
- pourquoi on met un couvercle pour la CCM ? éluant = solvant volatil, saturer l'atmosphère dans le solvant (=Avec moins de 1 cm de hauteur de phase mobile. Il faut laisser saturer l'atmosphère de la cuve en vapeur de phase mobile ce qui implique une fermeture étanche et du temps... Sinon les migrations seront perturbées par les courants latéraux d'évaporation de la phase mobile. (L'idéal consiste même à tapisser la paroi de la cuve avec du papier imprégné de phase mobile.))
- quand est-ce que t'arrête pour la ccm ? (il faut le dire)
- mettre le précurseur de la relation
- est-ce qu'on utilise que des plaques en silice ? oui avec de l'alumine
- est-ce qu'il faut toujours mettre un réfrigérant pour une recristallisation ?
- pourquoi on met une quantité limitée de solvant ?
- quelle quantité on met pour la ccm ? on solubilise le solide dans l'éluant, on pose avec la capillaire et on vérifie que l'on a bien déposé le produit en vérifiant avant de mettre dans la cuve
- d'autres méthodes d'identification ? spectroscopie IR, la réfractométrie, la RMN ? on explique le principe de chaque
- distillation fractionnée ? principe ? montage ? pourquoi on met le thermomètre ici ?
- il faut quelle différence de température pour les séparer à l'aide d'une distillation fractionnée ?
- comment on sait si on a fini de récupérer ce que l'on veut ?

Extraction, séparation et purification.	- Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées.
Distillation simple et recristallisation.	- Expliquer le principe d'une distillation simple. - Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé.
Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).	Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage. - Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince. - Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM).
Rendement.	Capacités expérimentales : - Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus. - Mesurer une température de fusion. - Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le rendement en produit purifié en utilisant éventuellement un tableau d'avancement.

Réactions de synthèse.	- Déterminer le type d'une réaction (substitution, addition, élimination ou acide-base) à partir de l'examen de la structure des réactifs et des produits.
Sites électrophiles et nucléophiles.	- Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée.
Hydrogène labile.	- Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques ; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie.
Formalisme des flèches courbes pour représenter un mouvement de doublet d'électrons.	- Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate.
Hydrogénation d'un alcène, d'un aldéhyde ou d'une cétone.	- Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation. - Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool.
Réactivité des alcools (élimination, substitution, propriétés acido-basiques).	- Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante. - Repérer un catalyseur dans une transformation donnée.
	Capacité expérimentale : réaliser une synthèse à partir d'un alcool.