

# Séparations, purification et contrôle de pureté

16 juin 2021

## Préambule

Leçon de niveau lycée, choisir la filière 1ère STL SPCL. Cette leçon requiert d'être déjà familier avec l'utilisation d'une partie de la verrerie, les propriétés physiques des produits chimiques : solubilité, point de fusion, etc.

La réaction de Cannizzaro est un bon support à cette leçon puisqu'on peut utiliser plusieurs des techniques trouvées ici. Cependant si sa réalisation est trop fastidieuse il faudra trouver une parade, de petites expériences permettant d'illustrer séparément les différentes techniques.

Une autre application intéressante repose sur la séparation des pigments d'une plante verte (épinards par exemple); voir un protocole décrit sur le site Science Amusante.

**Notions à développer :** Justifier le choix d'un solvant pour une extraction avec des données tabulées. CCM : interprétation des chromatogrammes obtenus, principe d'une distillation simple, d'une recristallisation.

Mesurer une température de fusion, réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.

## 1 Introduction

La synthèse d'un produit donné repose le plus souvent sur des réactions mettant en jeu plusieurs réactifs et donnant, en plus du produit d'intérêt, d'autres produits moins désirables. On cherche alors des techniques qui permettraient de séparer différents produits issus d'un même mélange (un mélange réactionnel en fin de réaction par exemple), et aussi d'éliminer les

diverses impuretés se trouvant dans un produit. Il existe également quelques méthodes permettant de s'assurer de la pureté d'un composé.

## 2 Séparation : Extraction liquide-liquide

On joue ici sur les affinités des composés entre deux solvants. Les produits du mélange réactionnel sont mis au contact de deux solvants non miscibles. On secoue légèrement pour assurer un bon contact entre les phases. Les composés migrent préférentiellement vers la phase où ils ont la plus grande solubilité. On peut séparer mécaniquement les phases par gravité en ouvrant le robinet de l'ampoule. Coefficient de partage. Intérêt du fractionnement de l'extraction.

On présente les propriétés de solvants communs à utiliser pour extraction de l'alcool benzylique lors de la réaction de Cannizzaro.

Cyclohexane : non miscible à l'eau.

Ether diéthylique : non miscible à l'eau.

Ethanol : miscible à l'eau.

Alcool benzylique : faiblement soluble dans l'eau, bien soluble dans l'éthanol et l'éther diéthylique.

Ion benzoate : bien soluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'éthanol et l'éther diéthylique.

Support éventuel en cas de pépin : extraction du diiode dans l'eau vers du cyclohexane.

Séchage : ajout de sulfate de magnésium anhydre, jusqu'à ce qu'il soit pulvérulent. Filtration avec papier-filtre.

**L'intérêt de l'extraction fractionnée.** On présente un exemple très abstrait pour montrer l'intérêt de fractionner le volume de solvant extracteur afin d'augmenter le rendement de l'extraction.

Cas 1 : une seule extraction, les volumes de la phase organique et de la phase aqueuse sont égaux ; la constante de partage vaut 10.

$$K = \frac{n_{org}/V}{n_{aq}/V} = \frac{n_{org}}{n_{tot} - n_{org}} \Leftrightarrow r = \frac{n_{org}}{n_{tot}} = \frac{K}{K + 1}$$

Avec deux extractions utilisant à chaque fois la moitié du volume de solvant

organique : Première extraction :

$$K = \frac{n_{org}/(V/2)}{n_{aq}/V} = \frac{2n_{org}}{n_{tot} - n_{org}} \Leftrightarrow n_{org} = \frac{K}{K+2}n_{tot} \text{ et } n_{aq} = \frac{2}{K+2}n_{tot}$$

Seconde extraction, on a  $n'_{tot} = n_{aq}$  :

$$K = \frac{n'_{org}/(V/2)}{n'_{aq}/V} = \frac{2n'_{org}}{n'_{tot} - n'_{org}} = \frac{2n'_{org}}{\frac{2}{K+2}n_{tot} - n'_{org}} \Leftrightarrow n'_{org} = \frac{2K}{(K+2)^2}n_{tot}$$

D'où en réunissant les deux phases organiques une quantité totale extraite égale à :

$$\frac{K(K+4)}{(K+2)^2}n_{tot}$$

Donc un rendement plus élevé.

### 3 Séparation : Distillation

La distillation est une technique de séparation permettant de séparer des liquides miscibles entre eux. Le principe consiste à faire chauffer le mélange : les espèces chimiques contenues dans le mélange n'ont pas les mêmes températures d'ébullition, ce qui va faire que les vapeurs dégagées ont des compositions différentes lors de la chauffe. Les composés les plus volatils s'évaporent en premier. La distillation simple ne permet pas une séparation parfaite des composés ceci-dit.

Support éventuel : distillation simple d'un mélange de 90mL d'eau et 10mL d'éthanol. Test caractéristique du distillat : mesure de l'indice de réfraction (proche de 1,361, celui de l'éthanol pur) ou bien inflammation d'une pièce de papier imbibée du distillat (mélange initial : pas de flamme, distillat : flamme).

### 4 Contrôle de pureté : Chromatographie sur couche mince

Cette technique permet une séparation des composés et aussi leur identification. Les composés sont disposés sur une plaque de silice sur laquelle remonte par capillarité un éluant. Plusieurs phénomènes sont en jeu : les

composés accrochent à la plaque de silice  $\text{SiO}_2$  (adsorption), mais sont à la fois entraînés par la remontée de l'éluant (solubilisation), lequel accroche aussi partiellement à la plaque (adsorption de l'éluant).

En fonction de leurs affinités respectives (dépendant des interactions de van der Waals ou des liaisons hydrogène) pour l'éluant et le support fixe, les différentes espèces chimiques présentes vont migrer à des vitesses différentes le long de la plaque, ce qui conduit à leur séparation. De plus, la vitesse de migration dans des conditions définies est caractéristique d'une espèce chimique ce qui permet de les identifier.

Mots-clés : Ligne de dépôt ; capillaires ; contrôle des tâches avant migration à la lampe UV ; front de l'éluant...

Rapport frontal :

$$R_f = \frac{d}{D}$$

avec  $d$  la distance entre la tache et la ligne de dépôt, et  $D$  la distance entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant.

Support : CCM artisanale sur papier-filtre, avec colorant bleu (bleu patenté), colorant jaune et colorant vert (colorants alimentaires), dans l'eau.

Autre idée : CCM sur l'acide benzoïque, l'alcool benzylique et le benzaldéhyde de la réaction de Cannizzaro. Eluant : mélange acétone/cyclohexane 10/20 : révéler à l'UV.

Notion de co-spot : utilisation d'un mélange de produits pour comparer afin de voir si des interactions entre deux produits ne modifient pas les rapports frontaux.

## 5 Purification : Recristallisation

Variation de solubilité avec la température. Refroidissement lent pour ne pas ré-emprisonner les impuretés dans le solide. On peut éliminer les impuretés qui sont solubles dans l'eau. Travail avec le minimum de solvant. Exemple : recristallisation de l'acide benzoïque (synthétisé par réaction de Cannizzaro par exemple) avec de l'eau. Utiliser le minimum de solvant pour tout dissoudre. On fera un vrai montage avec un réfrigérant, un ballon bicol permettant l'ajout de solvant, une ampoule de coulée.

## 6 Contrôle de pureté : Mesure de l'indice de réfraction, du point de fusion

Ce n'est pas un moyen de quantifier la pureté (si besoin, on procède par un dosage) mais un léger écart de la valeur mesurée par rapport à la valeur tabulée pour un produit pur indique assez souvent la présence d'une impureté. Cela peut servir à l'identification d'un produit pur.

## 7 Conclusion

On a présenté plusieurs techniques mais on a pas été exhaustif ici : on peut mentionner la chromatographie sur colonne, la notion de pureté optique (importante pour les mélanges d'énantiomères)... Les étapes de purification et d'extraction d'un composé d'un mélange sont des étapes indispensables à l'obtention d'un produit fini utilisable sans danger (les impuretés pouvant perturber des réactions futures mises en œuvre avec le composé synthétisé, etc.)

## A rechercher

Données tabulées sur les solvants utilisés pour extraction ! Coefficients de partage, solubilité d'un composé dans le solvant ?

## Bibliographie

- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-experimentale/synthese-organique/l-extraction-liquide-liquide>
- Bernard, A.-S. *et al.* (2019). *Techniques expérimentales en Chimie*. 3<sup>ème</sup> édition. Dunod.
- [http://www.lyc-perier.ac-aix-marseille.fr/exovideo/TP\\_seconde/TP8\\_extraction\\_diode\\_solution\\_aqueuse.htm](http://www.lyc-perier.ac-aix-marseille.fr/exovideo/TP_seconde/TP8_extraction_diode_solution_aqueuse.htm)
- [https://www.youtube.com/watch?v=r9yMj\\_Gb8rE](https://www.youtube.com/watch?v=r9yMj_Gb8rE)
- [http://sciencesphysiques-cotemaison.wifeo.com/documents/2\\_TP3\\_CCM\\_lavande.pdf](http://sciencesphysiques-cotemaison.wifeo.com/documents/2_TP3_CCM_lavande.pdf)
- [https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon\\_chimie/LC02\\_separation\\_purification\\_controle\\_de\\_purete/LC02\\_separations\\_purifications\\_purete.pdf](https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC02_separation_purification_controle_de_purete/LC02_separations_purifications_purete.pdf)