

# LC02 : Séparations, purifications, contrôle de pureté

Que ce soit à la maison pour séparer les pâtes de l'eau ou pour rendre l'eau de mer propre à la consommation il est important de séparer / purifier et contrôler la pureté des produits obtenus.

Pour illustrer ces concepts nous aurons pour fil rouge la réaction de Cannizzaro qui consiste à synthétiser de l'acide benzoïque à partir de benzaldéhyde.

## Transparent de la réaction

Le benzaldéhyde se trouve naturellement dans les amandes et l'acide benzoïque synthétisé sert de conservateur alimentaire.

Comme montré par le schéma de la réaction on obtient en fin de la réaction non seulement de l'acide benzoïque mais aussi de l'alcool benzylique, il va donc falloir les séparer afin de ne garder que le produit voulu.

## I] Technique de séparation

### 1) Différentes méthodes

Ici on a décrit le protocole opératoire qu'on avait suivi pour la réaction de Cannizzaro (trouvée dans le **Blanchard** ou dans le poly de TP de la prépa agrég).

Au final on avait trois produits :

- Du benzaldéhyde qui n'aurait pas réagit.
- De l'acide benzoïque (c'est la molécule qui nous intéresse)
- De l'alcool benzylique qu'on cherchera à séparer de l'acide.

Nous cherchons à séparer ces produits, pour cela on dispose de différents solvants au labo : l'eau, le Met2O, du HCl ainsi que du NaOH.

Manip 1 : On fait des manip en tube à essai, on a rempli des tubes à essais avec du benzaldéhyde, acide benzoïque et alcool puis on va rajouter des solvants pour voir ce qu'il se passe.

Observations faites en live, on présente ensuite le tableau qu'on avait déjà rempli ou il est écrit quel protocole va-t-on suivre pour séparer les deux produits.

On va ajouter de l'eau et du Et2O pour obtenir deux phases : l'une contenant de l'acide et l'autre contenant l'alcool et le benzaldéhyde.

Notre objectif est donc de séparer ces deux phases.

### 2) Séparation liquide liquide

Présentation de la slide de l'ampoule à décanter. On avait de plus une ampoule vide en live pour montrer comment faire.

Au tableau nous avons présenté les précautions à prendre :

- dégazer le milieu régulièrement
- enlever le bouchon quand on remet l'ampoule.

On cherche ensuite à savoir quelle phase correspond à quel fluide, dans le cas de l'eau et l'huile par exemple c'est facile car les phases n'ont pas la même couleur, en revanche dans notre cas c'est plus compliqué. On dispose de deux manières :  
- connaître les densités et donc savoir quelle phase est en dessous  
- test de la goutte : on met une goutte d'eau et on tente de la suivre pour savoir quelle phase correspond à l'eau.

Toujours concernant notre réaction, nous avons finalement une solution contenant de l'eau et de l'acide sous sa forme basique (car on est en milieu basique). Pour obtenir l'acide il nous a suffi de rajouter du HCl pour protoner la base. Expérimentalement nous avons observé la formation d'un précipité : de l'acide benzoïque. Nous avons donc dans notre bécher deux phases : une liquide et une autre solide, l'objectif étant toujours de récupérer le solide.

### 3) Séparation liquide solide

C'est celle qu'on est amenée à faire à la maison quand on fait des pâtes. On dispose de deux méthodes :

- le filtrage par gravité : cette méthode fonctionne pas trop mal mais parfois les particules bouchent le filtre.
- Pour palier à ce problème on utilise une pompe à vide : schéma au tableau du filtre Büchner, l'idée est d'utiliser la différence de pression pour faire tomber l'eau.

Finalement on a pu récupérer la phase solide et l'avons mise dans un pillulier. C'est a priori de l'acide benzoïque néanmoins on est pas sûr de la pureté de la poudre récupérée. On veut donc purifier cette poudre.

## II] Méthodes de purification

### 1) Recristallisation

L'idée est de se baser sur la différence de solubilité qu'il existe en fonction de la température. Notre poudre est pleine d'impureté piégée dans le solide, ce qu'on va faire c'est chauffer notre solution dans un petit peu d'eau : il ne se passe rien car non soluble. Mais quand on chauffe la solubilité augmente donc ça va marcher et les impuretés vont repasser dans l'eau. En refroidissant ie en recristallisant la poudre est débarrassée des impureté.

Manip 2 : On présente la fin de la recristallisation (qu'on avait lancé un peu après le début de la leçon) puis on met tout dans le filtre Büchner.

### 2) Distillation

Cette méthode permet de séparer deux phases liquides. L'idée est de se baser sur une différence de température d'ébullition (mettre sous le tapis les diagrammes binaires car leçon destinée à des Terminales...) entre les deux composés : on a de l'éther qui bout à 30°C et l'alcool bout à 200°C donc on fait chauffer à 100°C et on va récupérer l'éther...

Présentation du montage à distiller sur un transparent.

Au tableau nous avons écrit qu'il fallait se placer entre les deux températures d'ébullition.

On avait donc finalement deux poudres, on a envie de savoir si la poudre recristallisée a une meilleure qualité. C'est l'objet du contrôle de pureté.

### III] Contrôle de pureté.

De façon générale ce qu'on utilisera c'est la comparaison avec des composés purs ie donc on est sur de la composition.

#### 1) Chromatographie sur couche mince (CCM)

On a une carte en silice sur laquelle on dispose les composés qu'on veut tester. On la plonge dans un bain contenant un composé qui va monter par capillarité dans la plaque de silice. Pour expliquer la capillarité que les élèves ne sont pas censés maîtriser à ce niveau on peut faire allusion au café qui monte dans les sucres en pierre. Certains composés vont être entraînés (par capillarité donc), d'autres moins. C'est à partir du rapport frontal (hauteur atteinte par un composé / hauteur atteinte par l'éluant) qu'on caractérise un composé. Ce rapport dépend bien évidemment du composé mais aussi de l'éluant. Si au dessus d'un point on obtient 2 tâches alors le composé n'est pas pur. Pour cette partie les schémas étaient fait au tableau.

#### 2) Banc Kofler

L'objectif est de repérer la température de fusion d'un composé. On a ensuite présenté le banc : on a un gradient de température. On avait étalonné le banc en préparation.

Manip 3 : On mesure les températures de fusion des composés obtenus avant et après la recristallisation.

Avant :  $T_f = 124^\circ\text{C}$

Après :  $T_f = 122^\circ\text{C}$

La température tabulée est de  $122,4^\circ\text{C}$ . On a donc quelque chose de plus pur après recristallisation.

Il existe d'autres façon de contrôler la pureté : réfractométrie, polarimétrie, la spectro.

Par soucis de rendement il y a d'autres méthodes de purification (osmose inverse par exemple).

### IV] Questions

-Eau et pâte c'est quel type de séparation ? Pâtes solide, et eau liquide.

-Enlever le sel de l'eau de mer c'est une étape de purification ? En fait c'est une séparation pour enlever le sel de l'eau mais on peut le voir comme une purification de l'eau.

-Quelles techniques sont utilisées ? On pourrait faire une distillation, mais les industriels utilisent l'osmose inverse.

-Peux-tu remettre le transparent 1, c'est quel type de réaction ? Dismutation. Y a t'il d'autres types de réactions entre deux aldéhydes ? Crotonisation. Dans quel type de cas observe-t-on plutôt une réaction de Cannizzaro ou une crotonisation ?

- Qu'est ce que la potasse ? Quelle est l'espèce basique ?  $K-OH$
- Quel est le nom de l'acide benzoïque sous forme basique ? acide benzoate
- L'acool benzoïque fait-il partie de la famille des phénols ? Non un phénol c'est  $OH$  direct sur le phényl.
- Tu parles de solution fortement acide, 1M c'est acide ? Euh a priori oui c'est pH pas loin de 0. En fait c'est le moins acide des plus acides (comprendra qui voudra).
- Quelle est la différence entre terme de miscibilité et solubilité ? Miscibilité pour les liquides et solubilité pour les solides.
- Transparent 2. Peux tu représenter l'espèce  $Ph-CH_2COH$
- Pourquoi doit-on dégazer, quel gaz est mis en jeu ? Quelle constante on utilise pour utiliser la décantation, pourquoi doit-on séparer 3 petites fois plutôt qu'une fois ? Quand on mélange deux liquides on a une enthalpie de mélange, le gaz mis en jeu est de l'éther volatilisé. Il faut répondre le mot constante de partage à cette question.
- Quand tu fais la filtration sur le büchner tu dis qu'on peut la caractériser tout de suite au banc kofler, quel est le risque ? Il reste de l'acide, il faut faire une étape de lavage.
- Pourquoi les impuretés restent solubles dans l'eau ? Elles sont solubles dans l'eau dans tous les cas mais avant elles étaient piégées dans le cristal.
- Interaction avec la silice, quel type ? Ce sont des interactions hydrogène. C'est tout ? Probablement VdW mais c'est les liaisons hydrogène qui jouent dans le rapport frontal.
- Si on a deux tâches c'est que notre produit est impur ? Non le produit peut se dégrader sur silice.
- Pour faire migrer l'acide benzoïque tu utiliserais quel type d'éluant ? Hyper polaire genre ethanol.
- Pour déposer sur le banc il faut bien écraser la poudre, pourquoi ? Par expérience si on a des gros cristaux ça marche pas, par ailleurs on écrase sur une plaque poreuse qui absorbe l'eau.
- C'est logique d'avoir une température de fusion du produit impur plus grande ? C'est super rare et on a pas trouvé d'explication.
- Pour quels types de composés on va utiliser la polarimétrie ? Il faut au moins un carbone asymétrique afin qu'il ai un pouvoir rotatoire non nul.

## V] Commentaires

- Il faut mettre de la couleur
- Utiliser les termes adéquat : aqueux et organique plutôt que eau et éther.
- Bien d'expliquer pourquoi on ne met pas de gants pour le banc, ainsi que le nettoyage.

## VI] Biblio

- Blanchard pour la manip
- livres de prépa (j'intègre) pour les descriptions des méthodes