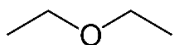


TP3 – Isolement et purification en synthèse

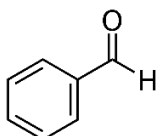


Comment séparer les espèces d'un mélange liquide ?
Comment purifier chacune d'entre elles ?

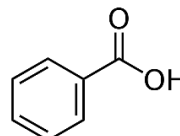
Le mélange liquide qui vous est fourni est constitué des trois espèces chimiques dont les formules sont reproduites ci-dessous.



Éther diéthylique (solvant)



Benzaldéhyde



Acide benzoïque

L'objectif est de les isoler les unes des autres, puis de purifier l'acide benzoïque.

1. Opérations d'isolement en synthèse organique

Des opérations de séparation sont systématiquement mises en œuvre dans les protocoles de synthèse organique. D'après le Larousse, séparer signifie « *Mettre à part, éloigner l'une de l'autre ou les unes des autres des choses qui étaient ensemble* ».

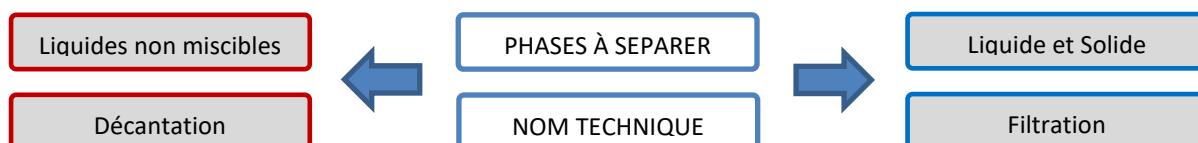
3 ÉTAPES D'UNE SÉPARATION

1. Mettre en présence deux phases non miscibles, aisément isolables l'une de l'autre,
2. Permettre aux espèces de se répartir différemment entre ces deux phases,
3. Isoler chacune des deux phases.

Les situations les plus rencontrées de phases non miscibles en chimie organique sont :

- Deux liquides non miscibles (eau et éther diéthylique par exemple) → voir cours « Forces intermoléculaires »
- Un liquide et un solide qui ne s'y dissout pas (ou suffisamment peu)

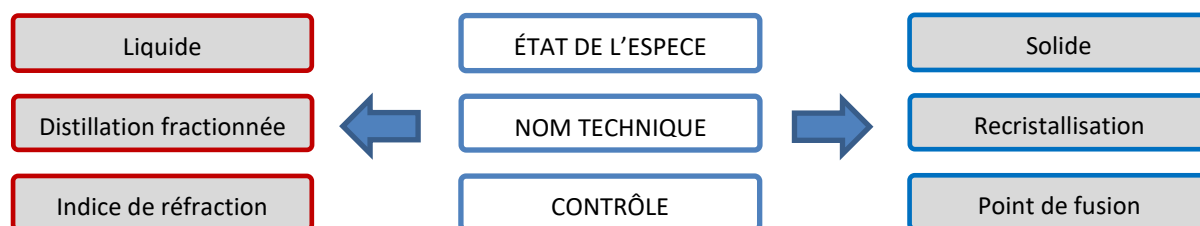
Deux principaux procédés d'isolement mis en œuvre en chimie organique :



Il faudrait rajouter à ce descriptif l'utilisation de l'évaporateur rotatif qui permet d'évaporer rapidement de grandes quantités de solvant. Pour abaisser la température d'ébullition de ce dernier, l'appareil travaille sous pression réduite, ce qui permet de limiter le recours au chauffage.





2. Purification

Selon le temps disponible et le degré de pureté souhaité, on peut réaliser la purification du produit obtenu. Le mode de purification dépend de l'état physique de l'espèce chimique à purifier. Le succès de l'opération de purification doit être contrôlé ultérieurement.



Durant ce TP, nous allons concentrer nos efforts sur la purification de l'acide benzoïque, composé solide à température ambiante, et nous contrôlerons la pureté de l'acide benzoïque isolé et purifié.

3. Données relatives aux espèces manipulées

<p>Acide benzoïque</p> <p>$M = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $pK_a = 4,2$ $T_{fus} = 122,4^\circ\text{C}$ Solubilité dans l'eau : $2,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C, $68 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 95°C Bonne solubilité dans acétone, chloroforme, éthanol, éthoxéthane.</p>		<p>Provoque une irritation cutanée, des lésions oculaires graves. Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.</p> <p><i>Ne pas le respirer. Porter des gants de protection, une blouse et des lunettes de protection.</i></p> <p><i>EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</i></p> <p><i>Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.</i></p>
<p>Ethoxyéthane</p> <p>Densité $d = 0,713$ $T_{fus} = -116^\circ\text{C}$ $T_{eb} = +35^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol.</p>		<p>Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. Nocif en cas d'ingestion. Peut provoquer somnolence ou vertiges.</p> <p><i>Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. Ne pas fumer. Éviter de respirer les vapeurs.</i></p>
<p>Benzaldéhyde</p> <p>$M = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T_{fus} = -26^\circ\text{C}$ $T_{eb} = +119^\circ\text{C}$ Insoluble dans l'eau ; soluble dans acétone, chloroforme, éthanol, éther.</p>		<p>Nocif en cas d'ingestion.</p>
<p>Acide chlorhydrique</p>		<p>Peut être corrosif pour les métaux. Provoque une irritation cutanée, une sévère irritation des yeux. Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p><i>Ne pas le respirer. Porter des gants de protection, une blouse et des lunettes de protection.</i></p> <p><i>EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</i></p> <p><i>Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.</i></p>

Travail préparatoire

Relire les documents relatifs à :

- L'extraction liquide-liquide,
- Le séchage d'un liquide,
- La filtration sous vide,
- La recristallisation et montage à reflux,
- La prise d'un point de fusion,
- La mesure d'un indice de réfraction.

Attentes concernant le compte-rendu

- Présenter la démarche mise en place pour isoler le produit final sous forme de tableau :

Etape du protocole	Rôle/But

- Analyser la pureté finale du produit synthétisé (la température de fusion mesurée est présentée au format : $\theta_{\text{fus}} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et comparer à la valeur tabulée dans le Handbook)

Protocole

Le port des lunettes et de la blouse est obligatoire pendant toute la durée du TP.

Extraction de l'acide benzoïque

Dans une ampoule à décanter, extraire 75 mL de la solution A avec 20 mL d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 à 10 %. Après décantation, identifier la phase aqueuse et la recueillir dans un erlenmeyer B. Extraire encore à deux reprises la phase organique. Rassembler les trois fractions de phase aqueuse. La phase organique C est momentanément laissée dans l'ampoule à décanter.

→ Fiche extraction liquide-liquide

Précipitation de l'acide benzoïque

Placer l'erlenmeyer B dans un bain eau+glace et sous la hotte. Ajouter avec précaution, sous agitation magnétique modérée, une solution d'acide chlorhydrique concentré à $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 2. Contrôler le pH en prélevant une goutte de la solution sur un agitateur de verre et en la déposant sur un morceau de papier pH. Laisser cette solution B' refroidir complètement vers 5 à 10 °C. Récupérer le solide obtenu en utilisant une filtration sous vide. Laver le solide à l'eau glacée. Essorer le solide et le peser.

→ Fiche filtration sous vide

Purification de l'acide benzoïque

Au moyen d'un entonnoir à tube large, transférer le solide dans un ballon de 100 mL en évitant de laisser du solide sur le col du ballon. Ajouter 5 mL d'eau.

Réaliser un montage à reflux en positionnant/fixant les éléments de bas en haut :

1. Support élévateur réglé à mi-hauteur,
2. Chauffe-ballon,
3. Ballon → *pince au col*
4. Réfrigérant à boules → *pince au centre*

Porter le mélange à ébullition (température de la plaque aux alentours de 220-250 °C).

Si, au reflux du solvant, tout le composé solide n'est pas dissous (trouble), rajouter un peu d'eau avec une pipette plastique, par le haut du réfrigérant. Attendre la reprise d'ébullition. Renouveler l'ajout d'eau si le solide ne s'est pas redissous.

Laisser alors refroidir lentement jusqu'à température ambiante. Compléter la cristallisation dans un bain eau+glace, puis isoler les cristaux. Peser le solide recristallisé et prendre son point de fusion.

→ Fiche Recristallisation

Isolement du benzaldéhyde

Afin d'éliminer toute trace de la base utilisée pour extraire l'acide benzoïque, laver la phase organique C avec 15 mL d'eau. Évacuer la phase aqueuse.

Renouveler le lavage de la phase organique avec 15 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium.

Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer sur coton de verre dans un ballon piriforme rodé (que vous aurez préalablement pesé).

Faire réaliser une distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

A la fin de la séance

- La paille est lavée et remise en ordre à la fin de la séance.
- Se laver les mains avant de quitter la salle.