

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université d'Oum El Bouaghi « Larbi Ben M'Hidi »
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



« UEM3 (O/P) »

Travaux Pratiques de Chimie Organique :

L2- CHIMIE

2^{ème} Année Licence en Chimie

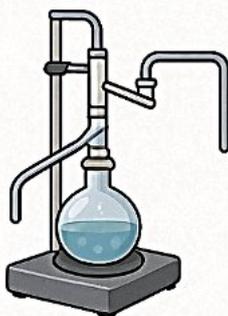
TP DE CHIMIE ORGANIQUE



TP I Recristallisation
d'un composé organique



TP II Synthèse d'un savon



TP IV Distillation fractionnée
d'un mélange de propanone et d'eau



TP III Synthèse de l'aspirine
(acide acétylsalicylique)



TP VI Mesure de l'Indice
de Réfraction de Solutions
d'Ethanol



TP V Extraction
Liquide-Liquide

L'année universitaire 2024/2025
Préparé par HDr. Hanène ZATER

TP de Chimie Organique

TABLES DES MATIERES

Page de Garde (modèle proposé)

Liste des Abréviations & Symboles Chimiques	-i-
Liste des tableaux	-ii-
Liste des figures	-ii- -iii-
AVANT PROPOS.....	-vi-
Compte rendu de TP en chimie organique.....	-v-xii-
TP I : Recristallisation d'un composé organique	-1-
TP II : Synthèse d'un savon	-6-
TP III : Synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique)	-14-
TP IV : Distillation fractionnée d'un mélange de propanone et d'eau	-24-
TPV : Extraction Liquide-Liquide	-33-
TPVI : Mesure de l'Indice de Réfraction de Solutions d'Éthanol.....	-38-
Annexes et références.....	-42-
Biographie de l'auteur	-44-



Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi

Faculté des Sciences Exactes & Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière.



COMPTE RENDU N° :.....

Titre du TP.....
.....

PLAN DU TP

Présenté (e) par : Binôme ou trinôme

Nom₁ & Prénom₁ :.....

Nom₂ & Prénom₂ :.....

Nom₃ & Prénom₃ :.....

Groupe/Sous-groupe :.....

Dirigé par : HDr. HANENE ZATER

Note & observation

/20

L'année universitaire/.....

Préparé par : HDr. HANENE ZATER

❖ Liste des abréviations & symboles chimiques

Abréviation/Symbole	Description
α	Coefficient de correction de la température
Brix	Degré Brix (mesure du pourcentage de sucres dans un liquide)
C	Carbone
$C_3H_8O_3$	Glycérol (propan-1,2,3-triol)
C_6H_5COOH	Acide benzoïque
$C_6H_5COO^-$	Benzoate de sodium
$C_7H_6O_2$	Formule chimique de l'acide benzoïque
$C_9H_8O_4$	Formule chimique de l'acide acétylsalicylique (aspirine)
$C_{15}H_{31}COOH$	Acide palmitique (acide gras saturé)
$C_{17}H_{31}COOH$	Acide linoléique (acide gras polyinsaturé)
$C_{17}H_{33}COOH$	Acide oléique (acide gras monoinsaturé)
CH_3CH_2OH	Éthanol (solvant utilisé dans la saponification)
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Éther diéthylique
CH_3COOH	Acide acétique
CH_3COCH_3	Acétone (propanone)
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression
d	Masse volumique (g/mL)
EtOH	Éthanol (éthanol absolu à 95°)
$FeCl_3$	Chlorure ferrique
g/mol	Grammes par mole
H_2O	Eau
H_2O distillée	Eau distillée
H_2SO_4	Acide sulfurique
mL	Millilitre
mL/g	Millilitres par gramme
M	Masse molaire (g/mol)
Na^+	Ion sodium (utilisé dans les savons, rôle de cation)
NaCl	Chlorure de sodium (utilisé pour le relargage)
$NaHCO_3$	Bicarbonate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium (souvent utilisé pour la saponification)
Na^+	Ion sodium
$n_{\text{corrigé}}$	Indice de réfraction corrigé
$n_{\text{mesuré}}$	Indice de réfraction mesuré
pKa	Constante de dissociation acide
%	Pourcentage
% v/v	Pourcentage volumique

Abréviation/Symbole	Description
R	Queue lipophile des savons
RCOO-	Ion carboxylate (présent dans les savons)
Tfus	Température de fusion (°C)
v/v	Volume sur volume
2,4-DNPH	2,4-dinitrophénylhydrazine

❖ Liste des tableaux

Numéro du Tableau	Titre
Tableau I.1	Tableau de données
Tableau I.2	propriétés physiques des composés
Tableau III.1	Réactifs et quantités nécessaires à la synthèse
Tableau III.2	Propriétés physico-chimiques de certaines molécules sélectionnées
Tableau III.3	Données comparatives sur les propriétés physico-chimiques de différentes molécules
Tableau III.4	Présence du groupe phénol (résultats des tests chimiques)
Tableau IV.1	Caractéristiques physico-chimiques des liquides analysés
Tableau VI-1	Concentration en Éthanol (%) et Indice de réfraction mesuré pour chaque solution

❖ Liste des figures

Figure	Description
Figure I.1	Structure chimique de l'acide benzoïque
Figure I.2	Schéma illustrant la recristallisation
Figure I.3	Les différentes étapes de la recristallisation dans le laboratoire pédagogique de l'Université d'Oum El Bouaghi (Dr : H.ZATER)
Figure II.1	Structures chimiques du glycérol, des corps gras et des acides gras
Figure II.2	Propriétés des savons
Figure II.3	Mode d'action
Figure II.4	Montage expérimental
Figure II.5	Le relargage
Figure II.6	Filtration sous vide et rinçage
Figure II.7	Images explicatives détaillant les diverses étapes du processus de fabrication du savon
Figure III.1	Felix Hoffmann, chimiste
Figure III.2	Structure chimique de l'acide acétylsalicylique (aspirine)
Figure III.3	Formule chimique de l'acide acétylsalicylique

Figure	Description
Figure III.4	Structure chimique de l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique)
Figure III.5	Appareil de mesure du point de fusion
Figure IV.1	Schéma du montage de distillation simple
Figure IV.2	Schéma du montage de distillation fractionnée
Figure IV.3	Montage expérimental mis en œuvre au sein de notre laboratoire pédagogique. L'obtention du distillat, suivie de la formation d'un précipité après l'ajout de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), confirme la présence d'un groupe fonctionnel carbonyle au sein du composé analysé.
Figure IV.4	Représentation de la molécule de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH)
Figure IV.5	Schéma du dispositif employé pour une extraction liquide-liquide ou un lavage
Figure IV.6	Évaporateur rotatif
Figure IV.7	Schéma du procédé d'extraction liquide-liquide
Figure VI-1.2	Montage expérimental

AVANT PROPOS

Dans le cadre de l'enseignement des Travaux pratiques de chimie organique pour les étudiants de 2^{ème} année chimie en sciences des matières (SM), il est crucial de créer un environnement d'apprentissage qui permet d'appliquer concrètement les connaissances théoriques acquises. En tenant compte des ressources disponibles et du temps imparti, six travaux pratiques ont été soigneusement sélectionnés. Ces manipulations ont pour objectif de renforcer la compréhension des principes fondamentaux de la chimie organique, tout en initiant les étudiants aux techniques expérimentales courantes.

Les travaux pratiques choisis couvrent un ensemble d'opérations classiques allant de la purification et la séparation des substances organique naturelles jusqu'à la synthèse de composés organiques. Ces expériences suivent une logique progressive permettant aux étudiants de développer des compétences essentielles en chimie organique, en abordant les deux parties principales de ce module, à savoir :

- I. **Recristallisation d'un composé organique**, tel que l'acide benzoïque ou un autre dérivé organique, pour initier les étudiants à une technique de purification importante.
- II. **Synthèse d'un savon**, une application simple mais fondamentale des réactions de saponification en chimie organique.
- III. **Synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique)**, un exemple classique de réaction d'estérification.
- IV. **Distillation fractionnée d'un mélange de propanone et d'eau**, permettant aux étudiants de maîtriser les techniques de séparation par distillation.
- V. **Extraction liquide-liquide**, méthode essentielle pour l'isolation et la purification de composés organiques.
- VI. **Réfractométrie**, utilisée pour déterminer les indices de réfraction et analyser les propriétés des composés organiques.

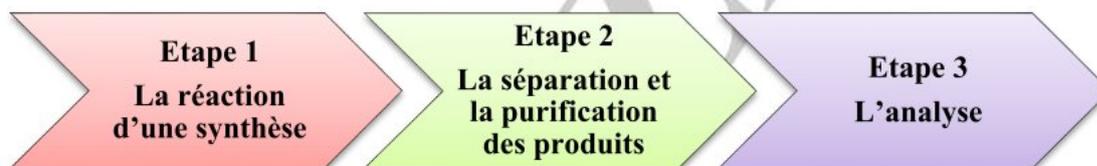
Ces travaux pratiques incluent à la fois les techniques fondamentales du **premier volet** du module, liées à la purification et à la séparation des substances, ainsi que des opérations issues de la **deuxième partie**, qui portent sur la **synthèse de composés organiques**. En combinant ces deux aspects, les étudiants pourront développer une compréhension complète des phénomènes chimiques et des compétences pratiques indispensables à la maîtrise de la chimie organique.

Compte rendu de TP en chimie organique**❖ Objectifs de la Synthèse Organique**

1. Familiarisation avec la Synthèse Organique : Initier les étudiants à des techniques avancées lors des manipulations en laboratoire.
2. Réalisation de Synthèses Délicates : Effectuer des synthèses parfois complexes nécessitant une attention particulière.
3. Développement de la Réflexion Critique : Encourager les étudiants à réfléchir à travers des questions théoriques et pratiques intégrées dans le texte, facilitant ainsi l'évaluation de leurs connaissances. Les étudiants seront interrogés oralement sur leurs travaux en cours ou réalisés, devant démontrer leur capacité à atteindre un objectif de manière réfléchie. Chaque compte rendu devra inclure des réponses aux questions posées : mécanisme, poids, rendement, critères de pureté des produits synthétisés, ainsi que les schémas des montages principaux, sans inclure le mode opératoire.

I. Étapes d'une Synthèse Organique au Laboratoire

Une synthèse en chimie organique se déroule généralement en trois phases :

**I.1) La réaction de synthèse**

L'équation chimique peut être représentée comme suit : $A + B \rightarrow 2P + Q$

Cette étape implique :

- L'utilisation d'un solvant approprié.
- Un temps de réaction déterminé.
- Un contrôle de la température.

I.2) La Séparation et la Purification des Produits

Cette phase vise à isoler les produits synthétisés. Elle comprend :

- La séparation du produit formé des réactifs non réagis.
- L'élimination des produits secondaires et du solvant.

Les techniques utilisées incluent :

- Extraction liquide-liquide (décantation) pour les liquides.
- Filtration (souvent sous vide avec un Büchner) pour les solides.
- Évaporation (utilisation d'un évaporateur rotatif ou distillation) pour retirer le solvant.

I.3) Analyse et Identification des Produits

Cette étape répond à deux questions fondamentales : Quoi ? et Combien ?

- **Quoi?** Vérifier que le produit obtenu est celui attendu et qu'il est pur.
- **Combien ?** Utiliser une balance de précision pour déterminer la quantité de produit isolé, permettant ainsi le calcul du rendement.

Pour identifier un produit et **vérifier sa pureté**, on mesure :

- Le point de fusion pour les solides (P.F).
- L'indice de réfraction (nD) pour les liquides, en comparant les résultats aux données bibliographiques. Si possible, utiliser l'analyse spectroscopique (UV, IR, RMN) pour établir la structure du produit.

❖ Compte Rendu de TP en Chimie Organique

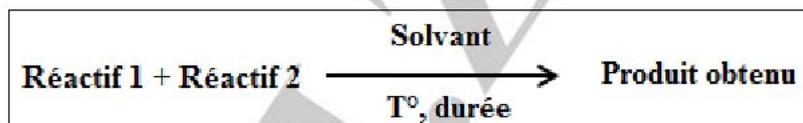
Pour rédiger un compte rendu structuré et scientifiquement valide, l'étudiant doit respecter certaines règles de présentation :

II. Introduction

Fournir un historique sur la molécule ou la réaction étudiée, ainsi que ses propriétés.

III. Mécanisme de la Réaction

Inclure l'équation bilan de chaque transformation étudiée, accompagnée d'un mécanisme détaillé.



IV. Résultats

Présenter les résultats obtenus, y compris :

1. Les mécanismes des réactions.
2. Le poids des produits synthétisés.
3. Le rendement de la synthèse.
4. Les critères de pureté des produits.

V. Tableau de données : (Tableau I.1)

	Réactif 1	Réactif 2	Produit
Formule brute			
Masse molaire			
Densité			
Volume			
Masse des réactifs			
Nombre de moles			
Points de fusion ou d'ébullition (expérimentaux et théoriques)			
Masse théorique du produit			
Masse expérimentale du produit (brut et purifié)			
Rendement (produit brut et purifié)			

Remarque : Ce tableau doit être préparé avant la séance de travaux pratiques (TP). L'étudiant doit indiquer les formules qu'il utilise pour effectuer ses calculs.

VI. Rendement d'une synthèse

Le rendement d'une synthèse correspond au rapport entre la quantité de matière du produit effectivement obtenue lors de l'expérience et la quantité de matière théorique calculée à partir des réactifs utilisés. Il est exprimé par la formule suivante :

VI. 1. Rendement et pertes en synthèse organique

Le rendement d'une synthèse chimique est presque toujours inférieur à 100 %, pour plusieurs raisons. Premièrement, des réactions secondaires peuvent se produire, consommant inutilement une partie des réactifs et générant des sous-produits non désirés. Deuxièmement, des pertes de matière surviennent inévitablement à chaque étape de manipulation, que ce soit lors de la séparation, la purification ou le séchage des produits. En conséquence, le rendement théorique n'est jamais totalement atteint.

N.B : Un rendement **inférieur à 100 %** est une caractéristique commune dans la majorité des synthèses organiques en laboratoire. Ce phénomène est dû à plusieurs facteurs, dont la formation de sous-produits et les pertes lors des étapes successives de traitement du produit.

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Quantité de matière expérimentale obtenue}}{\text{Quantité de matière théorique attendue}} \times 100$$

$$\text{Rdt} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \times 100 (\%)$$

VII. Conclusion

Discuter des résultats obtenus et leur pertinence par rapport aux objectifs initiaux.

La synthèse organique est une compétence essentielle qui nécessite une compréhension approfondie des principes chimiques et des techniques pratiques. En suivant ces étapes et en rédigeant un compte rendu structuré, les étudiants peuvent non seulement acquérir des connaissances théoriques mais aussi développer leur capacité à mener des expériences complexes avec soin et précision.

VIII. Mode opératoire

L'étudiant doit détailler les différentes étapes qu'il a suivies pour réaliser la synthèse, en mentionnant les opérations spécifiques effectuées (reflux, changements de couleur, cristallisation, décantation, filtration, lavage, recristallisation, distillation, etc.).

- **Clarté et précision :** Il est essentiel que l'étudiant montre une compréhension complète du travail entrepris en laboratoire.
- **Explication autonome :** L'étudiant doit pouvoir expliquer clairement les manipulations réalisées sans recopier les instructions du recueil de TP. Le rapport doit être rédigé de

manière à permettre à quiconque, à la seule lecture du compte rendu, de reproduire l'expérience.

- **Usage des schémas** : Pour éviter les redites et faciliter la compréhension, il est recommandé de décrire certaines étapes par des schémas illustrant les montages expérimentaux ou les transformations chimiques.

VII. Questionnaire

L'étudiant doit répondre aux questions posées dans le recueil de TP en s'appuyant sur des ressources variées telles que les documents du cours, des ouvrages de référence en chimie organique, ainsi que des articles scientifiques accessibles en ligne.

Remarque : Il est recommandé que l'étudiant complète ce questionnaire avant la séance de TP, dans la mesure du possible, afin de bien se préparer pour la manipulation.

VIII. Conclusion

Dans la conclusion, l'étudiant doit résumer l'enseignement qu'il a retiré de l'expérience. Il peut évaluer son apprentissage en réfléchissant aux différentes étapes de la synthèse et à leur pertinence. Il est important de mettre en avant les compétences développées, comme la maîtrise des techniques de purification et d'analyse.

IX. Résultats

X. Préparation des TP

Afin de se préparer efficacement pour les travaux pratiques, l'étudiant doit suivre les étapes suivantes :

1. **Lire le TP** à préparer et analyser le mode opératoire en détail.
2. **Prendre connaissance des annexes** et documents complémentaires relatifs au TP.
3. **Rédiger individuellement** un résumé du TP sur une copie simple.
4. **Écrire les équations des réactions** chimiques impliquées dans la synthèse.
5. **Présenter sous forme de diagramme** les étapes successives de la synthèse et indiquer le but de chaque opération.
6. **Noter les quantités** de réactifs nécessaires (poids ou volume).
7. **Calculer le rendement** en déterminant quel réactif est en défaut (réactif limitant).

Important : Les étudiants peuvent être interrogés sur cette préparation par leur enseignant(e) lors de la séance de TP.

XI. Comptes rendus

Les comptes rendus doivent être rédigés dans **un cahier de laboratoire personnel** et doivent inclure les éléments suivants avant le début de l'expérimentation :

XI.1. Le but de l'expérience : Une brève explication des objectifs de la manipulation, ainsi que des résultats attendus.

L'importance de la préparation avant les TP et la rigueur dans la rédaction des comptes rendus sont essentielles pour garantir la reproductibilité scientifique et une meilleure compréhension des concepts théoriques sous-jacents.

XI.2. Résumé Théorique

Dans le cadre d'une synthèse chimique, il est essentiel de fournir un aperçu de la réaction envisagée en incluant une équation chimique équilibrée. Cette équation doit illustrer les réactifs et les produits, ainsi que leurs états physiques (solide, liquide, gazeux ou en solution). Il est important de mentionner les conditions opératoires (température, catalyseurs, solvants, etc.) qui influencent la réaction.

XI.3. Exemple d'équation chimique :



XI.4. Tableau des Caractéristiques Physiques

Il est recommandé de présenter un tableau récapitulatif des propriétés physiques des composés impliqués. Ces propriétés incluent, sans s'y limiter, la masse molaire, le point de fusion, le point d'ébullition, l'indice de réfraction (nD), et la solubilité dans différents solvants. Voici un modèle de tableau (Tableau I.2) :

Tableau I.2 : propriétés physiques des composés

Composé	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	nD	Solubilité
A					
B					
C					
D					

XI.5. Pendant l'expérimentation

XI.5.1. Observations :

- **Avant la réaction** : Notez la couleur, l'état physique, l'odeur, et toute autre caractéristique des réactifs.
- **Pendant la réaction** : Relevez les changements de température, la formation de précipités, les dégagements gazeux, les changements de couleur, etc.
- **Après la réaction** : Observez l'état final des produits et des sous-produits, si applicables.

XI.5.2. Recueil des données : Il est essentiel de noter soigneusement les quantités utilisées, les conditions opératoires et les observations qualitatives et quantitatives. Ces données doivent être répertoriées de manière claire et précise dans un cahier de laboratoire, en respectant la chronologie des événements.

XI.6. Après l'Expérimentation

1. **Schéma du Mode Opératoire** : Représentez le montage expérimental sous forme de schéma avec des légendes appropriées. Il est important de spécifier chaque pièce de verrerie et chaque étape clé du procédé.
2. **Calculs** : Incluez un exemple détaillé de calcul basé sur les données recueillies. Par exemple, le calcul du rendement réactionnel, ou la détermination de la concentration molaire du produit final.
3. **Résultats** : Présentez les résultats expérimentaux sous forme de tableaux et de graphiques lorsque nécessaire. Les résultats doivent être accompagnés de commentaires sur leur signification et leur concordance avec la théorie.

XII. Compte Rendu

Chaque étudiant devra remettre un compte rendu détaillé sur un cahier de laboratoire au plus tard 15 jours après la manipulation. Le compte rendu doit inclure une introduction théorique, les observations expérimentales, les résultats, les calculs, et une conclusion. Le respect de cette échéance est crucial.

❖ Notation

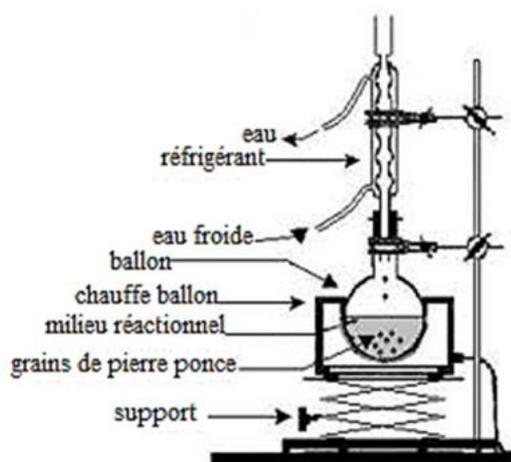
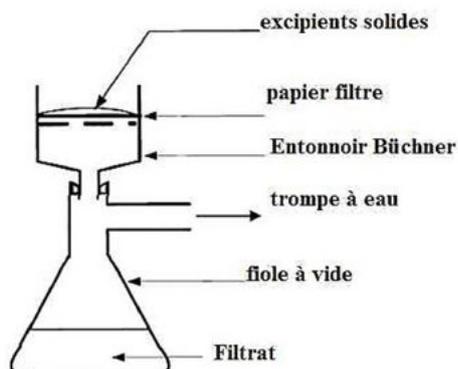
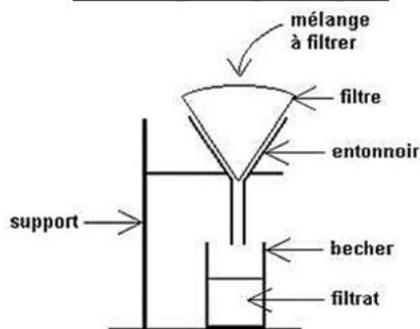
- **Préparation et Manipulation** : Une note individuelle sera attribuée à chaque étudiant pour sa préparation avant la séance et sa manipulation pendant l'expérimentation.
- **Compte rendus** : La qualité des comptes rendus sera évaluée en termes de précision, clarté, et rigueur scientifique.
- **Contrôle oral** : À la fin des séances de travaux pratiques (TP), un contrôle oral pourra être effectué pour évaluer la compréhension des manipulations réalisées.
- **Contrôle écrit** : Un examen écrit sera organisé à la fin des séances, en amphithéâtre, pour évaluer les connaissances théoriques et pratiques des étudiants.

❖ Rappel

Toute absence non justifiée à une séance de TP entraînera l'attribution d'une note de zéro pour la séance en question. Il est donc primordial de justifier toute absence avec des documents appropriés.

❖ Très Important

1. Les protocoles des travaux pratiques sont distribués à l'avance.
2. Les étudiants doivent les étudier attentivement et préparer leurs manipulations avant de venir au laboratoire.
3. Des tests peuvent être effectués pour évaluer le degré de préparation.
4. Il est attendu des étudiants qu'ils maîtrisent l'utilisation de la verrerie, les termes clés de chaque manipulation, ainsi que les techniques et montages utilisés.
5. Une bonne préparation est essentielle pour garantir la sécurité et l'efficacité des séances.

❖ Techniques spécifiques

LA FILTRATION

a)-Filtration simple

La filtration simple permet de séparer la phase solide de la phase liquide d'un mélange hétérogène. La phase solide (on l'appelle le résidu) reste sur le papier filtre.

b)-Filtration sous vide (sur Büchner)

La filtration sur Büchner permet aussi de séparer la phase solide de la phase liquide dans un mélange hétérogène.

Elle est en général utilisée lorsqu'on veut récupérer la phase solide.

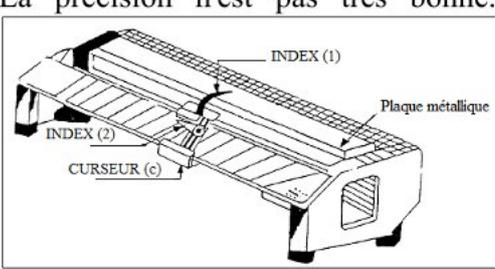
MONTAGE A REFLUX

❖ Montage à reflux

Le reflux fait partie intégrante de la vie d'un chimiste puisqu'il permet de réaliser des réactions à température constante, plus ou moins élevée, sans perte ni du solvant ni des réactifs.

Quoi qu'il en soit, les vapeurs de solvant ne doivent jamais atteindre le milieu du réfrigérant. Si jamais ne cela arrive, on diminuera l'intensité du chauffage ou bien on descendra un peu le système de chauffage (intérêt du support élévateur).

But : identification d'un produit et caractérisation de sa pureté (Technique de mesure de point de fusion à l'aide de Banc de Köfler).

Appareils	Fonctionnement	Inconvénients et photos
Banc de Köfler	Il s'agit d'une plaque qui est chauffée à l'aide de résistances fournissant un gradient de température de 50 à 250°C. On dépose alors une pointe de spatule de produit que l'on déplace le long du banc à l'aide de la spatule. On visualise ensuite la fonte du composé et on note la température à l'aide d'une graduation.	La précision n'est pas très bonne. 

❖ **Références Bibliographiques :**

- Atkins, P. W., & de Paula, J. (2017). *Physical Chemistry* (10th ed.). Oxford University Press.
- Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., & Murphy, C. J. (2018). *Chimie générale : la nature des réactions chimiques* (14e éd.). Pearson Education.
- Damasio, A. R. (2008). *Spinoza avait raison : joie et tristesse, le cerveau des émotions*. Odile Jacob.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Engel, R.G. (2005). *Introduction to Organic Laboratory Techniques*, Brooks/Cole.
- Vial, M., & Hugon, M.-A. (2019). *Le style bibliographique APA : citations et références bibliographiques*. ETSUP.
- Wade, L.G. (2016). *Organic Chemistry*, Pearson. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th edition, Prentice Hall. (1996).

TP N°1 RECRISTALLISATION

Manipulation 1:**Manipulation 1 : Recristallisation de l'acide benzoïque****❖ Mots-clés**

Recristallisation, Solubilité, Filtration à chaud, Purification, *Handbook*, Solvant, Acide benzoïque, Rendement.

❖ Objectif

L'objectif de cette manipulation est de purifier un composé solide, en l'occurrence l'acide benzoïque, par la méthode de recristallisation.

Ce procédé repose sur la différence de solubilité entre le composé et ses impuretés dans un solvant, selon la température. En chauffant la solution, le composé se dissout, et en refroidissant la solution, il recristallise, laissant les impuretés dissoutes dans la phase liquide. Cette technique vise à obtenir des cristaux purifiés, dont la qualité est vérifiée en comparant les points de fusion avant et après recristallisation. Ce processus est essentiel pour garantir la pureté des composés, ce qui est indispensable pour leur utilisation en synthèse organique et dans d'autres applications scientifiques nécessitant des substances de haute qualité.

I. Principe de la recristallisation

Les solides produits par synthèse organique ou par extraction de substances naturelles contiennent fréquemment des impuretés en petites quantités. La recristallisation est une méthode de purification qui s'appuie sur la différence de solubilité entre le composé d'intérêt et ses impuretés, à des températures élevées et basses, dans un solvant donné. En général, la solubilité des solides augmente avec la température. Ainsi, lorsqu'un solide est dissous dans un solvant chaud, il peut se cristalliser lors du refroidissement de la solution, tandis que les impuretés restent dissoutes.

Cette technique commence par la dissolution du solide à purifier dans un solvant approprié porté à ébullition, suivie du refroidissement de la solution pour favoriser la formation des cristaux du composé purifié. Les cristaux sont ensuite isolés par filtration et séchage.

Cette méthode est particulièrement efficace lorsque les impuretés sont présentes en faible quantité.

I.1. Choix du solvant

Pour une recristallisation efficace, le solvant doit remplir plusieurs critères :

- Le composé à purifier doit être très soluble à chaud, mais peu soluble à froid.

- Les impuretés doivent être soit très solubles à chaud, soit insolubles à froid.
- Le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le composé à purifier.

II. Matériels & verreries

- Erlenmeyer de 250 mL
- Agitateur chauffant (Bec Bunsen)
- Balance
- Verre de montre
- Entonnoir à tige courte
- Barreau magnétique
- Système de filtration sous vide avec papier filtre
- Entonnoir Büchner

III. Produits chimiques

- Acide benzoïque (4 g)
- Solvant de recristallisation : mélange éthanol-eau (70 % : 30 %).
- Ce mélange est souvent utilisé car : L'acide benzoïque est très soluble dans l'éthanol chaud, et peu soluble dans l'eau froide, ce qui favorise la recristallisation.

IV. Principe de la recristallisation avec un solvant unique

Le processus de recristallisation utilisant un solvant unique repose sur le choix d'un solvant dans lequel le composé à purifier est peu soluble à froid, mais relativement soluble à chaud. Il est essentiel que la température de fusion du composé soit supérieure à la température d'ébullition du solvant afin d'éviter que le composé ne se liquéfie et rende la purification difficile. Ce principe permet de séparer les impuretés en fonction de leur solubilité, celles solubles à froid et celles solubles uniquement à chaud.

V. Technique

1. **Dissolution** : Le solide est dissous dans une quantité minimale de solvant bouillant, généralement dans un erlenmeyer. Si le produit ne se dissout pas complètement, de petites quantités de solvant supplémentaire sont ajoutées jusqu'à dissolution complète.
2. **Filtration des impuretés insolubles** : Si des impuretés insolubles sont présentes, la solution chaude est filtrée pour les éliminer.
3. **Cristallisation** : Après filtration, la solution limpide est laissée au repos pour permettre une cristallisation lente. Le refroidissement doit être contrôlé, car un refroidissement trop rapide pourrait entraîner la formation de cristaux de faible qualité.

4. **Séparation** : Une fois les cristaux formés, ils sont séparés de la solution mère par filtration sous vide, généralement avec un entonnoir Büchner. Cela permet de récupérer le produit purifié.
5. **Vérification de la pureté** : La pureté du produit recristallisé est évaluée en comparant les points de fusion avant et après l'opération. Une augmentation du point de fusion après recristallisation indique une amélioration de la pureté.

La recristallisation est ainsi une technique cruciale pour purifier les composés organiques, garantissant des produits de haute qualité, ce qui est essentiel pour les réactions chimiques futures, en particulier en synthèse organique.

VI. Principe de la recristallisation avec un solvant binaire

La recristallisation avec un solvant binaire implique l'utilisation d'un mélange de deux solvants miscibles. Le processus suit une série d'étapes spécifiques :

1. **Dissolution du composé** : Le composé à recristalliser est dissous dans un solvant approprié à haute température, généralement dans un volume de 5 à 10 mL par gramme de produit.
2. **Ébullition et ajout du mauvais solvant** : Après dissolution, la solution est portée à ébullition. Ensuite, un "mauvais solvant", dans lequel le composé est peu soluble, est ajouté progressivement. Cette addition entraîne une diminution de la solubilité du composé, favorisant ainsi la cristallisation.

VII. Mode opératoire

1. **Dissolution à chaud** : Ajouter le solide (acide benzoïque) dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter une petite quantité de solvant (mélange eau-éthanol) et chauffer doucement jusqu'à ébullition. Dissoudre progressivement le solide en ajoutant de petites quantités de solvant supplémentaire si nécessaire.
2. **Filtration à chaud** : Filtrer la solution chaude pour éliminer les impuretés insolubles. Si la solution est colorée, ajouter du charbon actif et filtrer à nouveau.
3. **Refroidissement et cristallisation** : Laisser la solution refroidir à température ambiante, puis la placer dans un bain d'eau glacée pour favoriser la cristallisation.
4. **Séparation des cristaux** : Filtrer sous vide avec un entonnoir Büchner pour séparer les cristaux de la solution mère. Presser les cristaux pour éliminer le solvant résiduel.
5. **Séchage** : Sécher les cristaux obtenus à l'air libre sur un papier filtre.

VIII. Propriétés de l'acide benzoïque

- **Formule** : $C_7H_6O_2$
- **Poids moléculaire** : 122,12 g/mol
- **État** : Solide cristallin blanc
- **Point de fusion** : 122 °C
- **Point d'ébullition** : 249 °C
- **Solubilité** : Légèrement soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et le méthanol
- **pKa** : 4,20, indiquant que l'acide benzoïque est un acide faible.
- **Synonymes**: Acide benzenecarboxylique, acide carboxylé du benzène.
- **Apparence** : Poudre cristalline blanche ou cristaux solides.

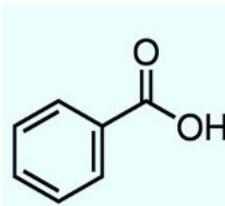


Figure I.1 : La structure chimique de l'Acide Benzoïque

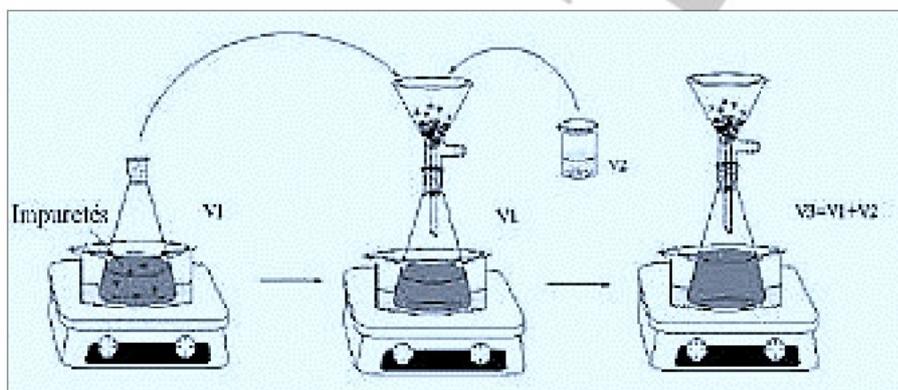


Figure I.2 : Schéma illustrant la recrystallisation.

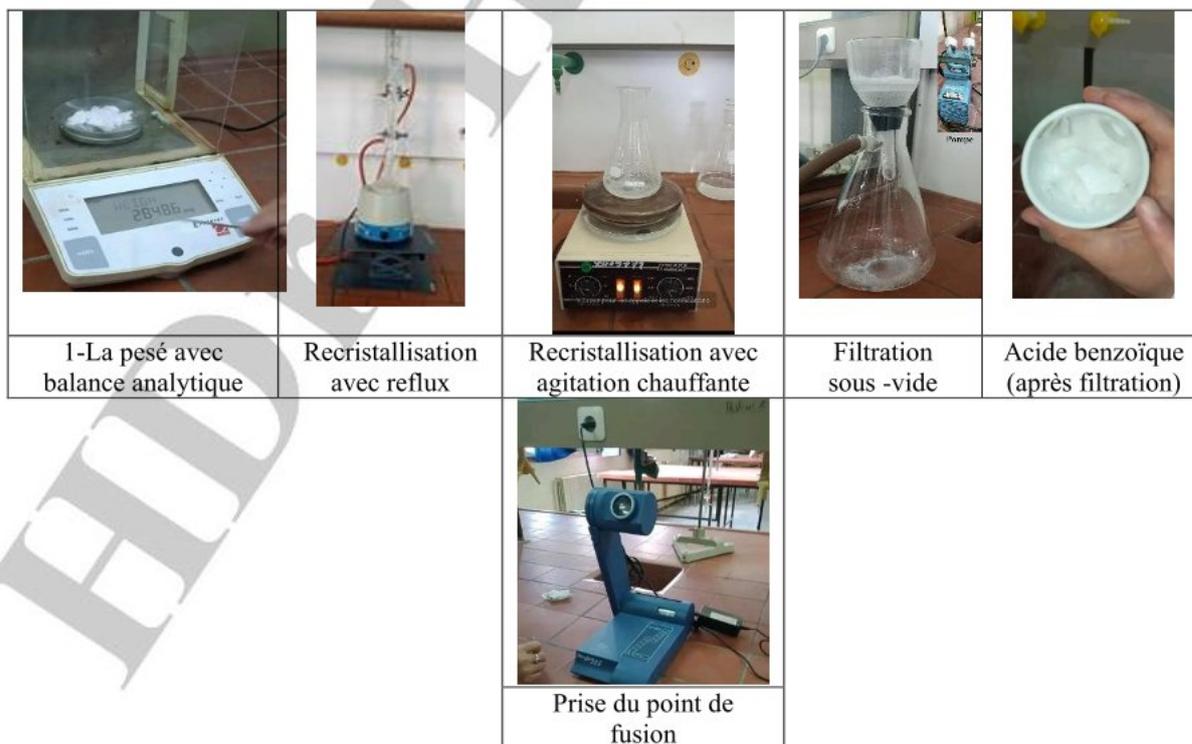


Figure I.3 : Les différentes étapes de la recrystallisation dans le laboratoire pédagogique de l'Université d'Oum El Bouaghi (Dr :H.ZATER).

Questions :

1. Expliquer la méthode employée pour réaliser la recristallisation.
2. Quel solvant a été sélectionné pour cette recristallisation et quelle quantité a été utilisée?
3. Effectuer le calcul du rendement de la recristallisation réalisée.
4. Quelles sont les propriétés essentielles d'un solvant adapté à la recristallisation ?
5. Pourquoi est-il crucial de permettre un refroidissement progressif de la solution pendant la recristallisation ?
6. Quels sont les risques d'erreurs potentiels associés à la recristallisation et quelles précautions doivent être prises pour les minimiser ?

❖ Références bibliographiques

1. Robinson, J. W., & Spooner, R. A. (2018). *The use of benzoic acid and its derivatives in pharmaceutical applications. Pharmaceutical Research*, 35(3), 234-245.
2. Smith, M. B., & March, J. (2015). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons.
3. Zumdahl, S. S., & DeCoste, D. J. (2017). *Chemical Principles: The Quest for Insight*. Cengage Learning.
4. Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (2019). *Organic Chemistry*. Pearson Education.
5. Fleming, I. (2012). *Pericyclic Reactions*. Oxford University Press.
6. PubChem - *Benzoic acid* (CAS No. 65-85-0). National Library of Medicine.
7. *ScienceDirect - pKa Values of Organic Acids* (2020). *Journal of Chemical Education*, 97(9), 2734-2736.
8. Giddings, J. C., Harris, J. M., & Carter, D. L. (2011). *Introduction to Chromatography Techniques*. Wiley-Interscience.

TP N°II

Préparation d'un savon (RCOO^- , Na^+)**Manipulation 2: Saponification****Mots clés**

Corps gras (lipides), saponification, relargage, pictogramme.

Techniques réalisées

Filtration sous vide (utilisation d'un Büchner), séchage, pesée,

I. INTRODUCTION**a) Composition des corps gras**

Les corps gras sont des substances naturelles dérivées de sources végétales ou animales, désignées sous le nom de lipides. Ces composés sont principalement constitués de triglycérides, qui sont des triesters formés par l'association de trois molécules d'acides gras avec une molécule de glycérol. Le glycérol, ou propan-1,2,3-triol, est un alcool trihydrique, tandis que les acides gras sont des acides carboxyliques à longues chaînes carbonées non ramifiées comportant un nombre pair d'atomes de carbone, généralement compris entre 4 et 22. (Voir Figure II.1).

Les acides gras se divisent en différentes catégories, telles que :

- **Acides gras saturés** : par exemple, l'acide palmitique ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$).
- **Acides gras monoinsaturés** : par exemple, l'acide oléique ou acide (9Z)-octadéc-9-énoïque ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$).
- **Acides gras polyinsaturés** : par exemple, l'acide linoléique ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$).

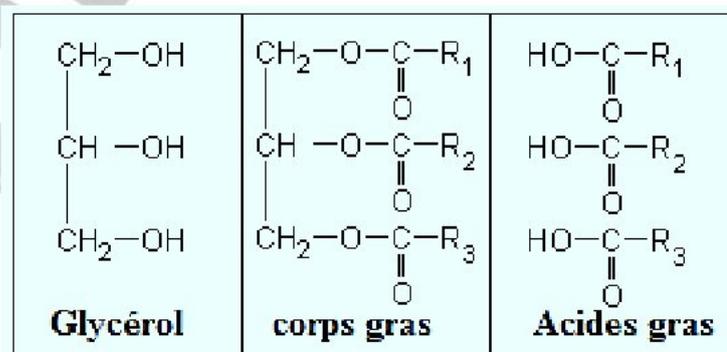
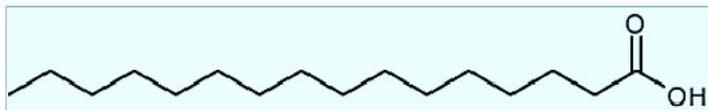


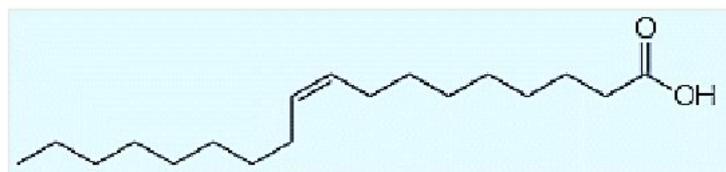
Figure II.1: Structures chimiques des : glycérol, les corps gras et les acides gras

Les acides gras se divisent en différentes catégories, telles que :

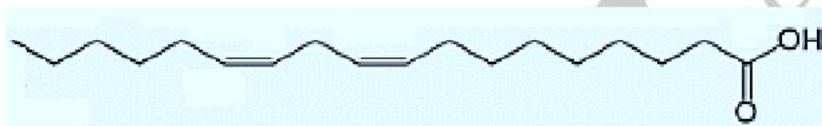
Acides gras saturés : Acide palmitique ou hexadécanoïque : $C_{15}H_{31}COOH$



Acides gras monoinsaturés : Acide oléique ou acide (9Z)-octadéc-9-énoïque : $C_{17}H_{33}COOH$



Acides gras poly-insaturés : Acide linoléique : $C_{17}H_{31}COOH$



b) Propriétés des savons

Les savons sont des sels de sodium ou de potassium des acides gras, dont la formule générale peut être représentée comme suit : $(R-COO^- + Na^+)$ ou $(R-COO^- + K^+)$. Les propriétés détergentes des savons proviennent de la présence d'ions carboxylate $RCOO^-$. Ces ions possèdent deux caractéristiques :

- Une **tête hydrophile** polaire ($-COO^-$) chargée négativement, qui interagit avec les molécules d'eau.
- Une **queue lipophile (R)** qui présente une affinité pour les chaînes carbonées des lipides et des graisses, mais qui est hydrophobe et n'interagit pas avec l'eau (Figure II.2).

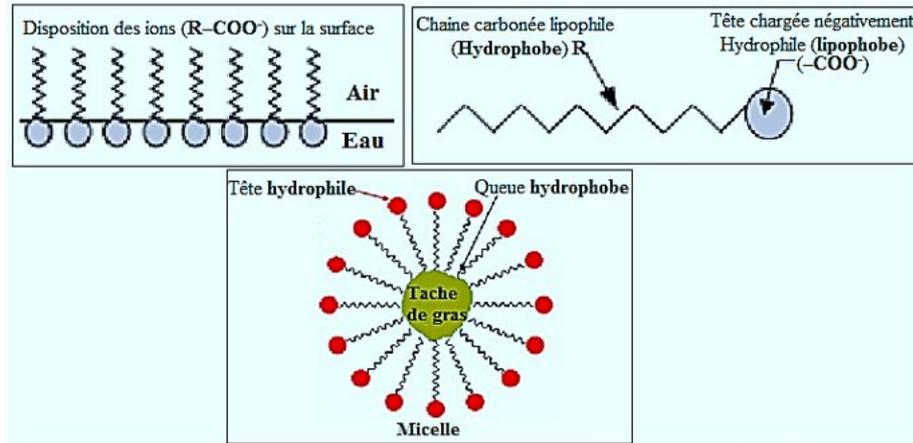


Figure II.2 : Propriétés des savons

c) Mode d'action:

Dans une solution d'eau savonneuse à faible concentration, les ions carboxylate se regroupent pour former de petites structures sphériques d'environ 100 nm de diamètre, appelées micelles. La formation de ces micelles permet la dispersion d'une tache d'huile présente sur un tissu dans l'eau. La partie lipophile du savon encapsule la tache d'huile, tandis que la partie hydrophile dirige cette dernière vers l'eau (voir schéma ci-dessous) :

- **Première étape** : Le savon forme des micelles dans l'eau.
- **Deuxième étape** : Les parties lipophiles des micelles s'agrègent autour de la graisse (hydrophobe).
- **Troisième étape** : La graisse, piégée dans la partie lipophile du savon, est éliminée lors du processus de rinçage (Figure II.3).

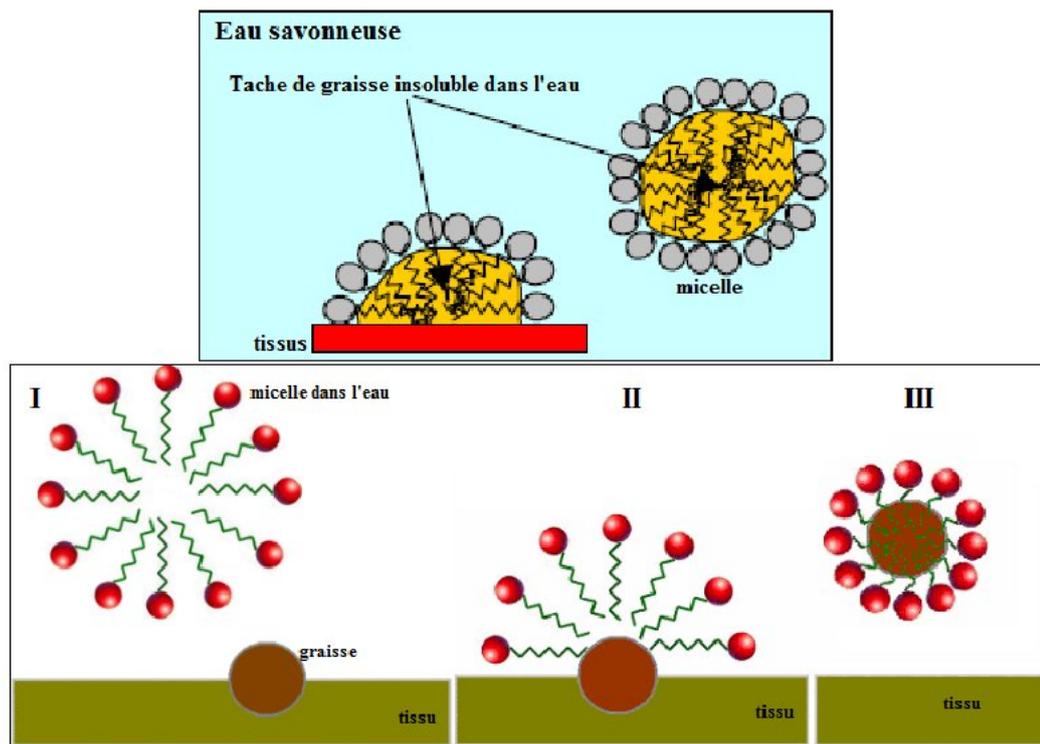


Figure II.3 : Mode d'action

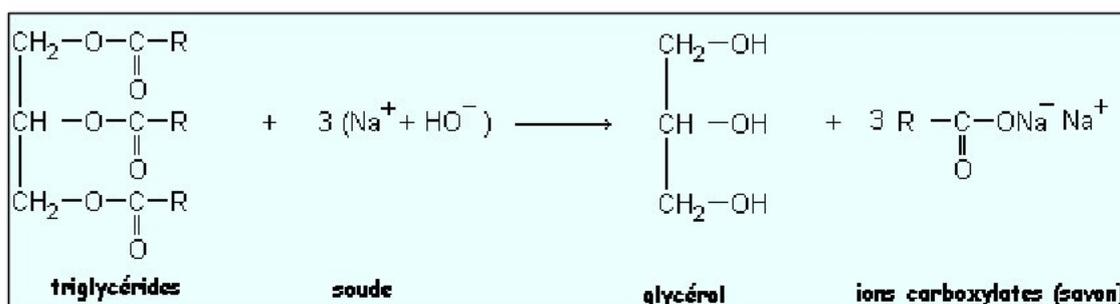
❖ Principe

La saponification est le processus par lequel un savon est formé, suite à l'action d'une solution concentrée de soude sur un corps gras (comme une huile). Cette réaction a lieu dans un milieu contenant de l'éthanol pour favoriser le contact entre les réactifs. Étant peu soluble dans l'eau salée, le savon formé est récupéré par **relargage** après avoir ajouté une solution saturée de chlorure de sodium.

La réaction de saponification étant relativement lente, la température est augmentée et un **chauffage à reflux** est utilisé pour accélérer le processus. Ce dernier consiste à installer un réfrigérant à air à l'extrémité du ballon pour récupérer les vapeurs. Il est crucial de respecter les consignes de sécurité, car les produits manipulés sont corrosifs. Il est recommandé de porter une blouse, des lunettes et des gants de protection.

L'**objectif** de cette manipulation est de synthétiser un savon à partir d'huile d'olive, qui est principalement constituée d'oléine (60 à 80%), un triester issu de la réaction entre le glycérol et l'acide oléique ($C_{17}H_{33}COOH$). La réaction avec la soude concentrée produit du glycérol et de l'oléate de sodium (savon), un solide blanc peu soluble dans l'eau salée, comme illustré dans le schéma réactionnel suivant :

La réaction:



c) Récupération du savon

Le savon est récupéré par relargage, qui consiste à verser le mélange réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium (20 g de NaCl pour 100 mL d'eau). Cela entraîne la formation d'une couche solide jaunâtre flottant à la surface de l'eau salée, le savon précipite (voir Figure II.3).

Ensuite, le savon est filtré, rincé et séché. Une fois sec, il peut être parfumé avec quelques gouttes d'huile essentielle et homogénéisé à l'aide d'un agitateur en verre.

- **Le relargage permet, ensuite, de récupérer le savon → le savon précipite.**

Verrerie utilisée : Erlen, Bécher, Spatule, Eprouvette, Verre de montre, ballon, pierre ponce, réfrigérant, pinces, noix, statif, l'élevateur.

Appareils utilisés: Balance, chauffe ballon.

Montage: Chauffage à reflux.

Produits et solvant utilisés: NaOH, Eau, Ethanol, huile alimentaire (matière grasse).

❖ Protocole expérimental

1. **Préparation du mélange réactionnel :** Dans un ballon de 250 mL, ajouter **10 mL** de solution concentrée de soude.
2. Introduire successivement **7,5 mL** d'huile alimentaire et **10 mL** d'éthanol à l'aide d'éprouvettes graduées.
3. Ajouter 4 grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.
4. Installer le montage pour un chauffage à reflux et chauffer pendant 15 minutes, en maintenant une ébullition douce, sans dépasser 90°C.
5. Agiter régulièrement et faire attention aux risques de brûlures (voir Figure II.4).

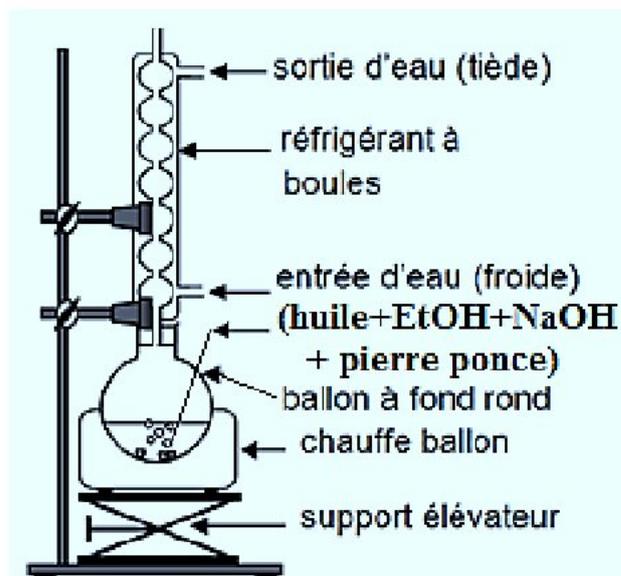


Figure II.4 : montage expérimental

❖ Récupération du savon et relargage

À la fin de la réaction, verser le contenu du ballon dans un béccher contenant 100 mL d'eau salée saturée (20 g de NaCl pour 100 mL d'eau). Le savon précipite et peut être récupéré par filtration.

On observe la formation d'une couche solide de couleur jaunâtre qui se dépose à la surface de la solution saline : il s'agit du savon qui précipite.

Cette phase est appelée **relargage** (voir Figure II.5).

1. À l'aide d'une éprouvette graduée, prélever 100 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium, puis verser cette quantité dans un verre à pied.
2. Ajouter le mélange réactionnel encore chaud dans le verre à pied, provoquant ainsi la précipitation du savon : c'est le processus de relargage.
3. Mélanger doucement à l'aide d'un agitateur en verre.

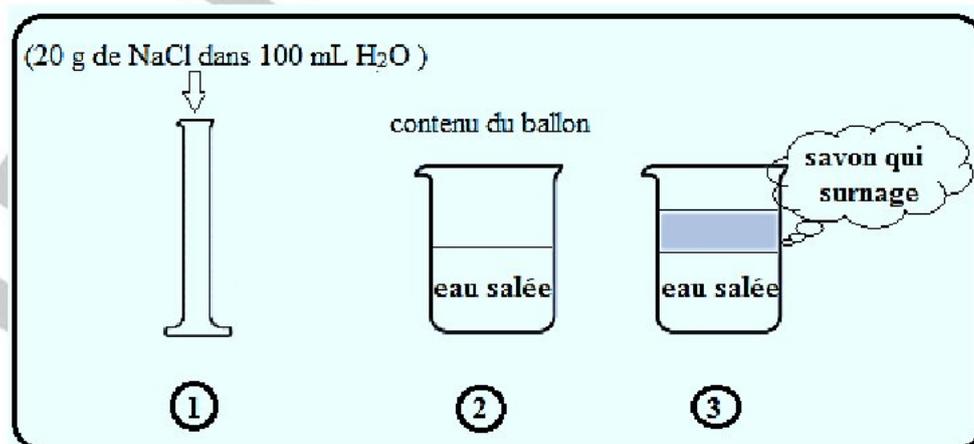


Figure II.5 : le relargage

❖ Filtration et rinçage

1. Préparer le dispositif expérimental nécessaire à la filtration en se référant au document ci-dessous.
2. Effectuer la filtration en laissant le liquide s'écouler le long de l'agitateur. Utiliser la spatule pour récupérer les grains de pierre ponce (voir Figure II.4 ; Figure II. 6).
3. Rincer le savon à l'eau glacée et le transférer dans une coupelle en plastique perforée afin de permettre l'élimination de l'excès d'eau.
4. Ajouter deux gouttes d'huile essentielle pour parfumer le savon, puis mélanger de manière homogène à l'aide de l'agitateur en verre.
5. Laisser le savon sécher, soit en utilisant une étuve, soit en le plaçant près d'une source de chaleur, comme un radiateur.

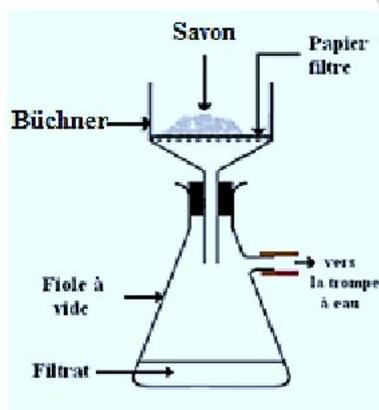


Figure II. 6 : Filtration sous vide et rinçage

TEST DU SAVON FABRIQUÉ

1. **Test de solubilité** : Placer une petite quantité de savon dans un tube à essai avec de l'eau distillée et agiter. Observer la formation de mousse ou de solution claire.
2. **Test de pH** : Placer une goutte d'eau savonneuse sur un papier pH pour déterminer l'acidité du savon. Notez la teinte obtenue et référez-vous à l'échelle des teintes.

Couleur ----- pH = -----

Conclure-----

Décrire ce que vous observez :

Reprendre la même chose avec de l'eau distillée pure

Décrire ce que vous observez :

Conclure-----

La **Figure II. 7** illustre les différentes étapes du processus de fabrication du savon réalisées en laboratoire.

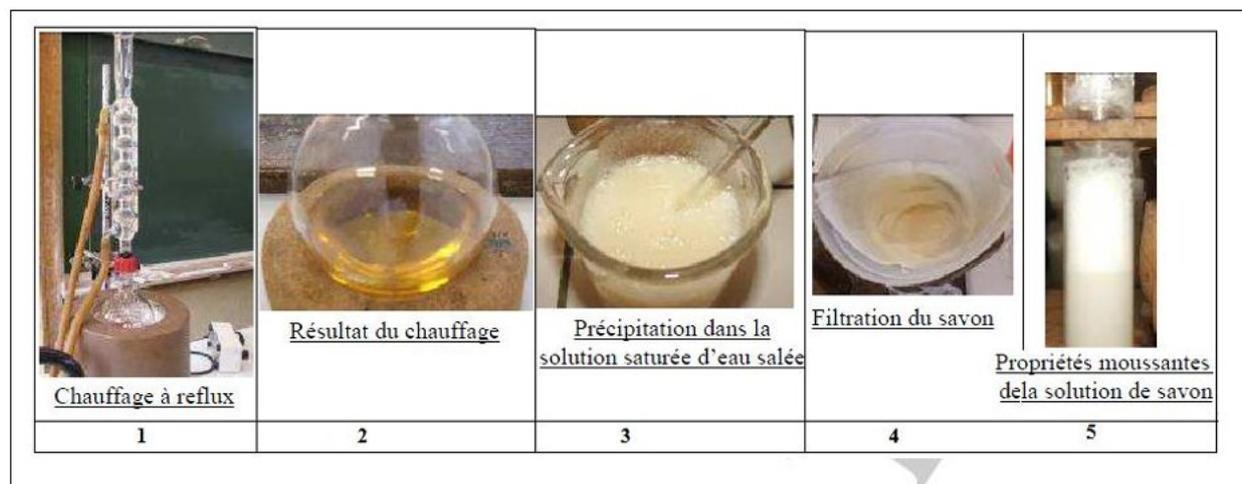


Figure II. 7 : Des images explicatives détaillent les diverses étapes du processus de fabrication du savon.



Notez bien

Il est recommandé de ne pas utiliser le savon ainsi préparé pour se laver les mains, car il contient encore une **quantité importante de soude**, ce qui le rend **caustique**.

Répondre aux questions

1. Quels sont les réactifs nécessaires à la synthèse du savon ?
2. Pourquoi l'éthanol est-il utilisé dans ce processus ?
3. Quel est le rôle du réfrigérant à air ?
4. Pourquoi le mélange réactionnel doit-il être chauffé ?
5. Quelle fonction joue la pierre ponce dans cette réaction ?
6. Comment définit-on un tensioactif ?
7. Comment définit-on la mousse produite par le savon ?

CONCLUSION

Compléter la phrase avec les mots suivants: existe, coût, transformation, quantité, synthétique, nature.

La saponification est une..... chimique au cours de laquelle le produit formé n'..... pas dans la.....: le savon est une espèce chimique artificielle.

La synthèse d'espèces naturelles permet d'en obtenir en grande.....et à moindre..... !

 **Vidéos pédagogiques « H.ZATER »:** (Consultez les liens ci-dessous)

- ☞ Deux vidéos pédagogiques présentent le protocole de recristallisation à travers deux méthodes distinctes : le montage à reflux et l'agitation magnétique. Pour plus d'informations, consultez les liens suivants :
- ☞ https://drive.google.com/file/d/1Zv4MmDpqMI0exkWDUVz6J1Z_gXuH7dox/view?usp=sharing
- ☞ <https://drive.google.com/file/d/1qk4hcPZydQ8t3nzKj7pnnPcXbmbSfAv3/view?usp=sharing>
- ☞ Une vidéo explicative sur la détermination du point de fusion à l'aide d'un appareil numérique est également disponible. Pour plus de détails, veuillez consulter le lien suivant :
https://drive.google.com/file/d/1PKpYw16iGdR7eFT8mNcXI28k2k_SRHD8/view?usp=sharing

Références bibliographiques

1. Smith, J. et Jones, A. (2019). *Saponification: A Comprehensive Guide*. Journal of Chemistry, 45(3), 215-230.
2. Doe, M. et Williams, T. (2021). *The Role of Lipids in Soap Synthesis*. International Journal of Organic Chemistry, 30(2), 45-59.
3. Brown, P., Taylor, S., et Anderson, R. (2020). *Understanding the Chemical Properties of Soaps and Detergents*. Advances in Chemical Engineering, 52, 112-125.
4. Clark, L., Miller, G., et Patel, D. (2018). *Practical Applications of Soap in Modern Chemistry*. Chemical Review, 35(7), 189-198.
5. White, E., et Nelson, H. (2022). *Saponification Reactions: Fundamentals and Applications*. Journal of Applied Chemistry, 39(1), 58-72.

TP N°III
Préparation de l'acide 2- acétyloxybenzoïque
Synthèse de l'aspirine

Manipulation 3 : «Estérification»

I. Objectifs

Ce travail pratique vise à réaliser au laboratoire la synthèse hémisynthétique d'un médicament d'importance thérapeutique ; Préparer une molécule pharmaceutique via une réaction d'estérification « l'aspirine » (acide acétylsalicylique).

L'objectif est double :

1. Préparer une molécule organique d'intérêt pharmaceutique en suivant un protocole expérimental rigoureux.
2. Vérifier la pureté du produit obtenu grâce à l'analyse du point de fusion et à un test chimique spécifique identifiant la fonction caractéristique.

Mots clés :

Aspirine, analgésique, antipyrétique, anti-inflammatoire, anticoagulant, estérification, catalyseur, hémisynthèse, purification.

II. Compétences expérimentales visées

- ☞ Réaliser une **réaction de synthèse** d'un médicament : l'aspirine.
- ☞ Mettre en place un **montage à reflux** avec réfrigérant à air.
- ☞ Maîtriser le **contrôle thermique** d'une réaction.
- ☞ Effectuer une **purification** par recristallisation.
- ☞ **Identifier** le produit obtenu par la mesure de son point de fusion.

Techniques réalisées:

Filtration sous vide (entonnoir de Büchner), chauffage à reflux, recristallisation, séchage, pesée, extraction, détermination du point de fusion.

III. Historique et Intérêt de l'Aspirine

Depuis l'Antiquité, l'écorce de saule (*Salix alba*) était utilisée pour traiter douleurs et fièvres grâce à l'acide salicylique qu'elle contient. Toutefois, ce dernier est **fortement irritant pour la muqueuse gastrique** (Vane et Botting, 2003).

C'est en **1897** que **Félix Hoffmann**, chimiste chez **Bayer (Allemagne)** « Figure III.1 », réussit à synthétiser l'**acide acétylsalicylique** « Figure III.2 » (nom commercial : **aspirine**), une molécule plus tolérable par l'organisme. Ce composé reste aujourd'hui **le médicament le plus consommé au monde** pour ses **propriétés antalgiques, antipyrétiques, anti-**

inflammatoires et anticoagulantes (Patrono et al., 2017). Formule chimique de l'acide acétylsalicylique « Figure III.3 » : $C_9H_8O_4$.



Figure III.1 : Felix Hoffmann, chimiste • Podcast sur l'histoire des Allemands



Figure III.2 : Structure chimique de l'acide salicylique

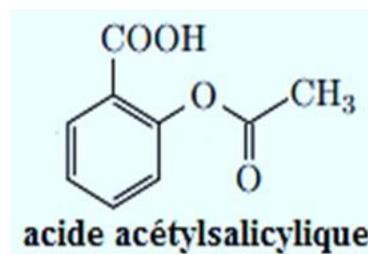


Figure III.3 : Structure chimique de l'acide acétylsalicylique

VI. Principe de la Synthèse

L'aspirine est obtenue par **acétylation de l'acide salicylique** à l'aide de **l'anhydride acétique** en présence d'un **catalyseur acide (H_2SO_4)**. Cette réaction d'estérification conduit à la formation d'un **ester** (acide acétylsalicylique) selon le mécanisme d'addition nucléophile sur le groupement carbonyle de l'anhydride suivi d'une élimination.

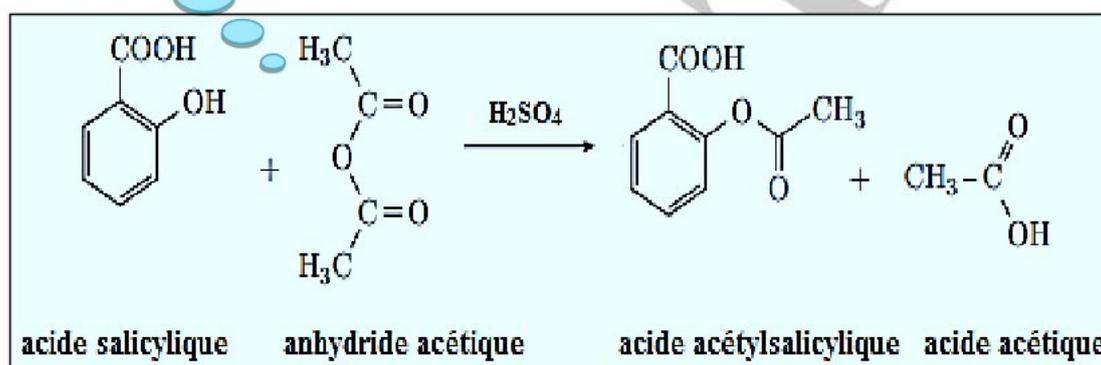
L'acide acétylsalicylique, connu sous le nom commercial d'**Aspirine**, est un médicament largement utilisé et connu depuis longtemps pour ses propriétés antalgiques, notamment dans le traitement des douleurs et des **céphalées**. L'aspirine est généralement synthétisée par **acétylation de l'acide salicylique** à l'aide de **l'anhydride acétique**, en présence d'une petite quantité d'**acide sulfurique** jouant le rôle de catalyseur.

Le **mécanisme réactionnel** de l'acétylation repose sur l'**addition nucléophile** de l'oxygène du groupement hydroxyle phénolique sur le **carbone carbonylé** de l'anhydride acétique, suivie d'une **fragmentation** de l'intermédiaire formé, conduisant au produit final.

Le composé obtenu, **dérivé acétylé de l'acide salicylique**, est appelé **acide 2-acétyloxybenzoïque**, plus connu sous le nom d'**acide acétylsalicylique (aspirine)**.

La formation de l'aspirine peut être représentée par le **schéma réactionnel suivant** :

Estérification
=
Acide+alcool



V. Protocole Expérimental

❖ Matériels & réactifs

❖ Produits chimiques nécessaires et solvant utilisés

Le tableau III.1 récapitule les réactifs et les quantités requises pour l'expérience, sur la base d'un ballon de 100 mL.

Tableau III.1 : Réactifs et paramètres expérimentaux

RÉACTIF	QUANTITÉ	RÔLE DANS LA RÉACTION
Acide salicylique	2,5 g	Nucléophile – substrat de départ
Anhydride acétique (d = 1,08 g/mL)	7 mL	Réactif en excès – agent acétylant
Acide sulfurique concentré (H ₂ SO ₄)	5 gouttes	Catalyseur – active l'anhydride par protonation
Eau distillée	Variable	Hydrolyse de l'excès d'anhydride / cristallisation
Éthanol absolu (95°)	5 mL	Solvant pour la recristallisation
Chlorure ferrique (solution 2%)	Quelques gouttes	Test d'identification du groupement phénol
Bicarbonate de sodium (NaHCO ₃)	Quantité suffisante	Neutralisation des acides résiduels

V. 1. Étapes de la Synthèse

a) Hémisynthèse de l'acide acétylsalicylique (aspirine)

I. Réaction d'estérification : Acétylation de l'acide salicylique

Protocole opératoire :

1. Réaliser un montage à reflux, équipé d'un condenseur à air.
2. Dans un ballon monocol de 500 mL soigneusement séché, introduire les réactifs suivants :
 - ☞ **12,5 g** d'acide salicylique anhydre (la quantité de matière, *n*, sera calculée).
 - ☞ **35 mL** d'anhydride acétique mesurés avec une éprouvette graduée (**calculer *n*** également).
2. Ajouter **2 à 3 pierres ponce** pour assurer une ébullition régulière.
3. À l'aide d'une pipette, incorporer **10 à 15 gouttes** d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) sous agitation constante afin de catalyser la réaction.
4. Agiter vigoureusement le mélange, puis placer le ballon sous le réfrigérant.
5. Chauffer modérément le système à une température comprise entre **50 et 60 °C** (sans dépasser **80 °C**) jusqu'à dissolution complète de l'acide salicylique.
6. Maintenir le reflux sous agitation pendant environ **20 à 30 minutes**. La formation progressive d'un précipité blanc, accompagnée d'une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, est observée.
7. Après ce temps, laisser le ballon refroidir à température ambiante.

(Un schéma légendé du montage à reflux doit être réalisé).

NB : Placer une pissette d'eau distillée dans le bac à glace.

II. Extraction de l'acide acétylsalicylique (aspirine) du milieu réactionnel

Étapes :

1. Préparer **75 mL d'eau glacée** dans un erlenmeyer de 150 mL.
2. Lorsque le ballon est encore chaud, verser prudemment, par le haut du réfrigérant, **75 mL d'eau distillée froide**, en procédant par petites fractions (le port de lunettes de sécurité est obligatoire).
3. Détacher le ballon du montage et transférer délicatement son contenu tiède dans l'erlenmeyer contenant **25 mL d'eau distillée froide**. Rincer ensuite le ballon avec **10 mL** supplémentaires d'eau distillée, versés par le haut du réfrigérant.

4. Homogénéiser le mélange à l'aide d'une tige agitatrice en verre, ce qui permet la précipitation de l'aspirine brute sous forme de cristaux blancs.
5. Placer l'erenmeyer dans un bain de glace afin de refroidir le mélange jusqu'à environ **10 °C**, en maintenant une agitation continue pendant **5 minutes** pour favoriser la cristallisation complète.
6. Procéder à une filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner équipé d'un papier filtre :
 - ☞ Répartir le précipité uniformément.
 - ☞ Laver abondamment le résidu avec de l'eau glacée distillée afin d'éliminer les impuretés.
 - ☞ Essorer les cristaux après chaque lavage.
7. Sécher les cristaux obtenus sur papier filtre. (*Un schéma légendé du dispositif de filtration sous vide est requis*)
8. La pesée précise de la masse d'aspirine brute sera réalisée lors de la séance suivante.

III. Purification de l'acide acétylsalicylique par recristallisation

Protocole :

1. Transférer l'aspirine brute dans un erlenmeyer et ajouter **15 mL** d'éthanol à 95 %.
2. Chauffer doucement le mélange au bain-marie, sous agitation, jusqu'à dissolution complète des cristaux.
3. Ajouter progressivement **40 mL** d'eau chaude à environ **60 °C** (prélevée du bain-marie), tout en poursuivant l'agitation. Poursuivre le chauffage si nécessaire jusqu'à obtenir une solution limpide.
4. Laisser refroidir la solution environ **15 minutes** à température ambiante sans agiter, puis achever le refroidissement dans un cristallisateur contenant de la glace. Cette étape permet la formation de beaux cristaux en aiguilles d'aspirine pure. (Attention : ne jamais approcher le visage du récipient).
5. Filtrer les cristaux obtenus à l'aide du Büchner, en maintenant une aspiration modérée.
6. Rincer les cristaux avec un petit volume d'eau glacée distillée pour éliminer les traces de solvant. Étendre ensuite les cristaux sur du papier filtre pour les égoutter.
7. Sécher soigneusement les cristaux dans une étuve réglée à **80 °C**.
8. La masse finale d'acide acétylsalicylique purifié sera déterminée lors de la prochaine séance.

Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les principales propriétés physico-chimiques des molécules impliquées dans la synthèse de l'aspirine.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de certaines molécules sélectionnées

	Etat physique à 20°C	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.mL ⁻¹)	T _{fus} (°C)
Acide éthanoïque	Liquide incolore	-	1,05	16,6
Anhydride éthanoïque	Liquide incolore	oui	1,08	-73,1
Acide salicylique	Solide blanc	non	-	159
Acide acétylsalicylique	Solide blanc	non	-	135

Tableau III.3 : Données comparatives sur les propriétés physico-chimiques de différentes molécules

	Etat physique à 20°C	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g/mL)	T _{fus} (°C)	Solubilité
Acide éthanoïque	Liquide incolore	60	1,05	16,6	-
Anhydride éthanoïque	Liquide incolore et d'odeur piquante	102	1,082	-	Soluble dans l'eau et dans l'alcool
Acide salicylique	Solide blanc	138	1,443	159	Peu soluble dans l'eau Très soluble dans l'alcool
Acide acétylsalicylique	Solide blanc	180	1,4	135	Très peu soluble dans l'eau Très soluble dans l'alcool

Données: M(C)= 12,0 g. mol⁻¹; M(O)= 16,0 g. mol⁻¹; M(H)= 1,0 g.mol⁻¹.

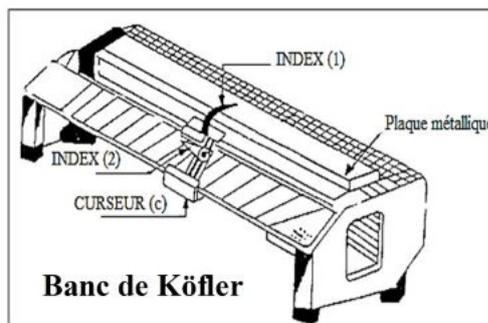
Séance suivante (analyses chimiques + point de fusion « PF »)

Après la recristallisation, nous obtenons un produit censé être de l'aspirine pure. **Cependant, peut-on en être certain ?** Il est possible que le produit contienne de l'acide salicylique non réagi, ou encore un polymère formé en raison d'une température de réaction trop élevée.

De plus, cette aspirine est-elle réellement pure ? Il est donc nécessaire d'analyser ce composé pour en confirmer l'identité et évaluer sa pureté. Il est à noter que les méthodes que nous utiliserons ne sont pas nécessairement identiques, ni aussi précises, que celles employées dans des laboratoires de recherche ou dans l'industrie.



Appareil à point de fusion numérique et digital



Banc de Köfler

Figure III.5: Instruments de détermination du point de fusion

NB : La température de fusion théorique de l'aspirine : **135°C** (voir Tableau III.1 & III.1)

❖ Détermination de la température de fusion

Dans notre établissement, nous disposons de deux appareils pour cette analyse (figure III.5) : le banc de Köfler (voir compte rendu page -v-), qui est actuellement hors service, et un second appareil. (**Préciser la marque de l'appareil utilisé dans votre rapport.**) Le point de fusion sera mesuré à l'aide d'un tube capillaire.

L'expression « fond vers... » indique que la température à laquelle la substance devient totalement liquide, visible par la disparition du solide, peut différer de ± 4 °C de la valeur théorique, sauf indication contraire.

Procédure :

1. Placez la substance dans un tube capillaire sec, d'un diamètre intérieur de 1 mm, de manière à former une colonne d'environ 3 mm de hauteur.
2. Réglez l'appareil à une température de fusion estimée, en commençant avec une température inférieure de 5 à 10 °C à la température attendue, puis augmentez la température à un rythme d'environ 1 °C par minute.
3. Introduisez le tube capillaire contenant la substance dans l'enceinte chauffée. Notez la température à laquelle la substance devient totalement transparente, indiquant ainsi son point de fusion.

❖ **Test de la présence du groupe phénol (tests chimiques)**

Comparons les structures de l'acide salicylique et de l'aspirine (acide acétylsalicylique). On observe que le groupe phénol (alcool sur noyau phényle) a été remplacé par un groupe ester dans l'aspirine. Ce test permet de vérifier l'absence de groupe phénol dans l'aspirine.

Principe

Les groupes phénol et énoles réagissent avec le chlorure ferrique pour former des complexes colorés caractéristiques selon la réaction suivante :



❖ Mode opératoire

Le test sera réalisé sur plusieurs échantillons :

- Acide salicylique
- Aspirine pure (commerciale non effervescente)
- Aspirine non recristallisée
- Aspirine recristallisée

Préparer une solution à 2% de chlorure ferrique en dissolvant une petite quantité du composé dans 3 ml d'eau (ou dans un mélange eau-éthanol si la substance n'est pas soluble dans l'eau). Ajouter ensuite 1 ml de solution de chlorure ferrique. Agiter et observer la coloration obtenue.

❖ Présence du groupe phénol (résultats des tests chimiques)

Les résultats attendus sont présentés dans le tableau suivant (Tableau III.4):

Tableau III.4 : Présence du groupe phénol (résultats des tests chimiques)

Substance	Couleur
aspirine commerciale (pure)	incolore
aspirine de synthèse	incolore
acide salicylique	mauve
aspirine non recristallisée	mauve plus ou moins intense

VI. RAPPORT D'EXPÉRIMENTATION (COMPTE RENDU)

1. Indiquer les formules moléculaires de l'acide salicylique, de l'anhydride éthanoïque et de l'aspirine.
2. Fournir les formules semi-développées de l'acide salicylique, de l'anhydride éthanoïque et de l'aspirine. Mettre en évidence et nommer les groupes fonctionnels présents dans ces trois composés.
3. Rédiger l'équation chimique globale correspondant à la synthèse de l'acide acétylsalicylique. Préciser les caractéristiques de cette réaction.
4. Expliquer pourquoi l'anhydride éthanoïque est préféré à l'acide éthanoïque pur pour cette synthèse.
5. Calculer le nombre de moles des réactifs employés. Un des réactifs est-il en excès ? Si tel est le cas, justifier cette situation.
6. Expliquer l'ajout d'eau à la fin de la réaction.
7. Rédiger l'équation chimique correspondant à la réaction entre l'anhydride éthanoïque résiduel et l'eau.
8. Définir le principe de la recristallisation.

9. Justifier l'utilisation d'une quantité minimale d'éthanol pour dissoudre l'acide acétylsalicylique.
10. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique pouvant être obtenue dans le cas d'un rendement théorique de 100 %.
11. Déterminer le rendement réel de cette synthèse.

❖ Références Bibliographiques

1. Botting, R. M. (2010). Vane's discovery of the mechanism of action of aspirin changed our understanding of its clinical pharmacology. *Pharmacological Reports*, 62(3), 518–525. [https://doi.org/10.1016/S1734-1140\(10\)70310-7](https://doi.org/10.1016/S1734-1140(10)70310-7)
2. Patrono, C., Morais, J., Baigent, C. (2017). Antiplatelet drugs: Current status and future directions. *European Heart Journal*, 38(45), 3255–3263. <https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehx504>
3. Rang, H. P., Ritter, J. M., Flower, R. J., & Henderson, G. (2019). Rang & Dale's Pharmacology (9th ed.). Elsevier, Amsterdam.
4. Vane, J. R., & Botting, R. M. (2003). The mechanism of action of aspirin. *Thrombosis Research*, 110(5-6), 255–258. [https://doi.org/10.1016/S0049-3848\(03\)00379-7](https://doi.org/10.1016/S0049-3848(03)00379-7)
5. Williamson, K. L., & Masters, K. M. (2018). Macrolab Techniques in Organic Chemistry (4th ed.). W. H. Freeman, New York.

TP IV : Distillation fractionnée propanone-eau**❖ Mots-clés**

Distillation fractionnée, Distillation simple, Acétone, Eau, Séparation de mélanges, Point d'ébullition, Colonne de Vigreux, DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), Réaction exothermique, Identification des aldéhydes et cétones, Techniques de distillation, Condensation, Vaporisation.

❖ Objectifs du TP

1. **Mettre en œuvre une distillation fractionnée** afin de séparer les constituants d'un mélange homogène d'acétone et d'eau, en exploitant la différence de leurs températures d'ébullition.
2. **Comparer les principes et les rendements** de la distillation simple et de la distillation fractionnée, en analysant leur efficacité pour séparer des mélanges liquides.
3. **Observer et analyser la formation du précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone (DNPH)** pour identifier la présence éventuelle de groupes fonctionnels carbonylés (aldéhydes ou cétones) dans les fractions distillées.
4. **Acquérir une maîtrise pratique du montage et de l'utilisation des équipements de distillation**, tels que la colonne de **Vigreux**, le réfrigérant et les systèmes de récupération de distillat.
5. **Comprendre l'impact des paramètres expérimentaux** (température, vitesse de chauffe, reflux) sur la qualité et la pureté des produits séparés.

VI.1 . Distillation Fractionnée dans l'Industrie Pétrochimique**❖ Principes et Techniques**

Dans le domaine de l'industrie pétrochimique, la séparation des différents hydrocarbures présents dans le pétrole brut est réalisée par distillation fractionnée. Ce processus repose sur des principes thermodynamiques fondamentaux régissant l'équilibre entre un liquide et sa vapeur.

❖ Principe de la Distillation

Lorsqu'un liquide est contenu dans un récipient fermé, il atteint un état d'équilibre avec sa vapeur, caractérisé par une pression de vapeur qui est exclusivement fonction de la température (McCabe et al., 2020). La température d'ébullition d'un liquide correspond à la température à laquelle sa pression de vapeur égale la pression atmosphérique. Ce phénomène est directement lié à la structure chimique des substances impliquées. Dans le cas d'un liquide pur, la distillation simple consiste à chauffer le liquide jusqu'à sa température d'ébullition, permettant aux vapeurs générées de se condenser dans un système de refroidissement et d'être collectées sous forme

liquide. Cependant, lorsqu'un mélange de composés, tels que les composants A et B, est distillé, la distillation simple ne permet pas une séparation complète. En effet, les vapeurs obtenues, bien que plus riches en la substance la plus volatile, conservent encore une certaine proportion de l'autre composé (Perry & Green, 2018).

Afin de pallier cette limitation, la distillation fractionnée est utilisée. Cette méthode implique une série de cycles d'ébullition et de condensation, permettant d'extraire successivement le composé le plus volatil, suivi par les autres substances. Par ailleurs, la distillation sous pression réduite est souvent employée pour les produits susceptibles de se décomposer avant d'atteindre leur température d'ébullition à pression atmosphérique (Roff, 2021).

❖ **Technique de Distillation Fractionnée**

La distillation fractionnée nécessite un équipement spécifique, comprenant les éléments suivants :

1. Un chauffe-ballon, un ballon à distillation, une colonne de distillation, une tête de colonne, un thermomètre, un réfrigérant et des ballons de récupération (Sinnott & Towler, 2017).
2. Le ballon de distillation doit être rempli au maximum des deux tiers. L'ajout d'une pierre ponce ou d'un matériau poreux est crucial pour éviter la surchauffe et faciliter l'évasion rapide des molécules vaporisées (Young et al., 2019).
3. Le chauffage doit être progressif, permettant une distillation régulière à un rythme de une à deux gouttes par seconde (Gates, 2020).
4. Le thermomètre doit être immergé dans la vapeur du produit en cours de distillation pour garantir des mesures précises (Harvey, 2022).
5. Le réfrigérant doit être conçu pour refroidir efficacement les vapeurs, avec un flux d'eau circulant dans la gaine externe de bas en haut, garantissant ainsi une efficacité optimale (Holliday & Bunt, 2021).

❖ **Objectif de l'Expérience**

L'objectif principal de cette procédure est de réaliser une distillation fractionnée d'un mélange homogène d'eau et d'acétone. Cette expérience vise à séparer les constituants d'un mélange de propanone et d'eau dans un rapport de 1:1 (v/v), en utilisant la technique de distillation fractionnée pour une séparation efficace des espèces chimiques (Liu & Liu, 2023).

❖ Principe de la Manipulation

Le mélange à distiller est constitué d'eau et d'acétone, deux liquides possédant des températures d'ébullition distinctes. Sous les conditions normales de température et de pression (CNTP), l'eau bout à 100 °C, tandis que l'acétone a un point d'ébullition de 56 °C. Comme l'acétone possède la température d'ébullition la plus basse, elle se vaporise en premier lors du chauffage progressif du mélange. Le distillat recueilli au début du processus sera principalement composé d'acétone, tandis que l'eau restera dans le ballon. Si le chauffage se poursuit, l'eau finira par atteindre son point d'ébullition et pourra être collectée dans un autre récipient, tel qu'un erlenmeyer.

Matériels & Réactifs

▪ Matériels

- Ballon monocl (100 ml), pipette et poire ;
- Chauffe-ballon électrique ou cristalliseur rempli d'eau ;
- Colonne à distiller (colonne de Vigreux) ;
- Tête de colonne et thermomètre ;
- Élévateur ;
- Pierres ponce ;
- Statifs et pinces ;
- Réfrigérant à eau (condenseur) ;
- Erlenmeyer pour la collecte du distillat ;
- Éprouvettes graduées, béchers et tubes à essai.

Produits Chimiques

- Acétone (propanone) ;
- Eau distillée ;
- DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine, réactif de Brady) ;
- Acide sulfurique concentré (H₂SO₄ 98 %).

❖ Montage Expérimental

Le montage expérimental se compose de deux configurations distinctes : la distillation simple (Figure IV.1) et la distillation fractionnée (Figure IV.2). Dans le cadre de notre expérience, seule la distillation fractionnée a été utilisée.

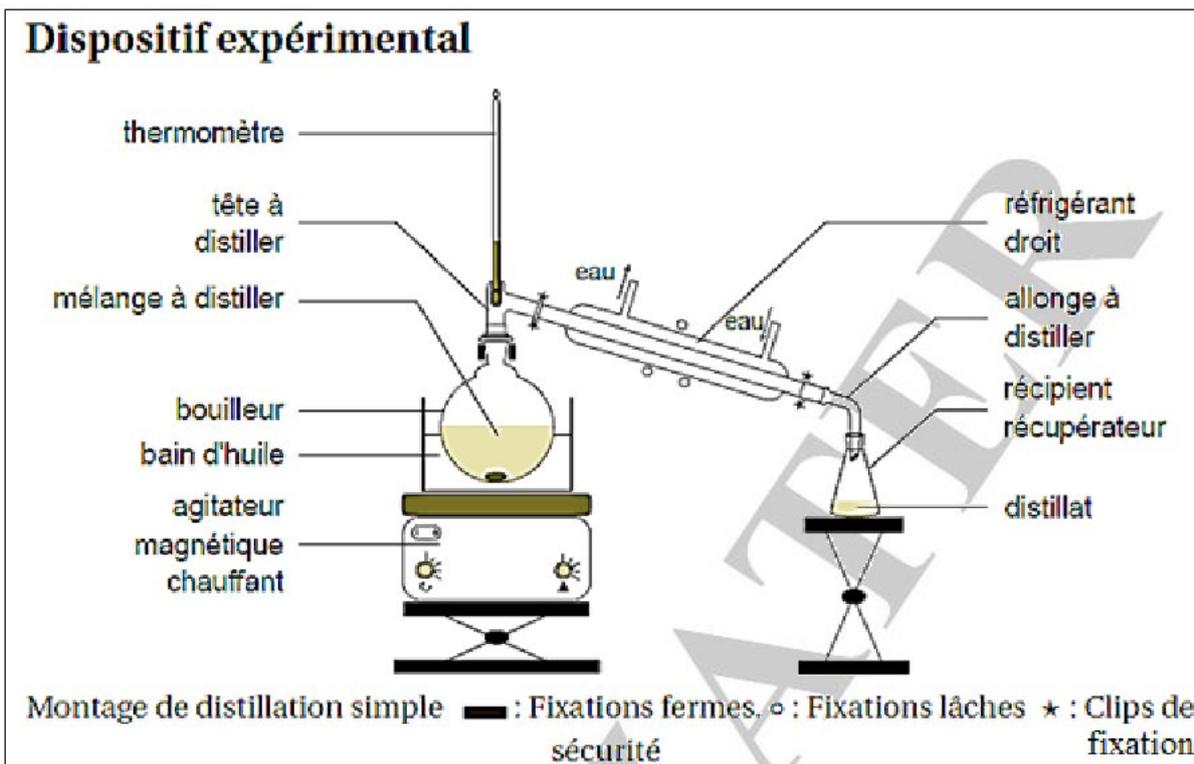


Figure IV.1: Montage de distillation simple

❖ Montage de notre expérience

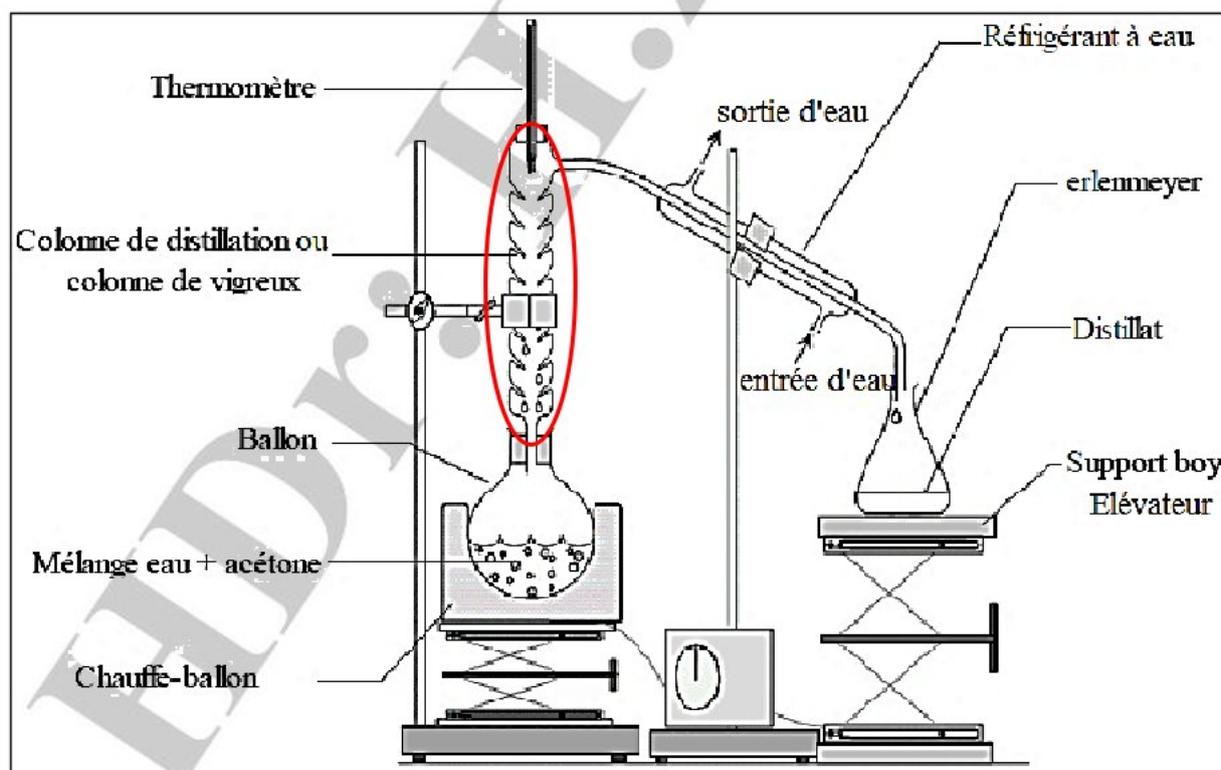


Figure IV.2 : Montage de distillation fractionnée

❖ Protocole expérimental (Figure IV.3)

La figure IV.3 illustre le montage expérimental réalisé dans le cadre de notre laboratoire pédagogique.

❖ Préparation du montage et identification du distillat

La première étape consiste à réaliser soigneusement le montage expérimental de distillation. Pour ce faire, introduire dans un ballon **24 mL** d'eau et **24 mL** d'acétone, en ajoutant quelques grains de pierre ponce afin de faciliter une ébullition homogène et éviter les surchauffes. Le distillat obtenu doit être recueilli dans un erlenmeyer propre. Afin de confirmer la nature chimique du distillat, procéder à un test d'identification à l'aide de la ,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), également appelée «**réactif de Brady**» (Figure IV.3), qui permet de mettre en évidence la présence d'aldéhydes ou de cétones par la formation d'un précipité jaune-orangé caractéristique.



Figure IV.3 : Montage expérimental mis en œuvre au sein de notre laboratoire pédagogique. L'obtention du distillat, suivie de la formation d'un précipité après l'ajout de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), confirme la présence d'un groupe fonctionnel carbonyle au sein du composé analysé.

➤ Préparation du réactif de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine)

1. Dissoudre 3 g de DNPH (Figure IV.4) dans un mélange contenant 15 mL d'acide sulfurique concentré (98 %), 20 mL d'eau et 70 mL d'éthanol.
2. Étant donné que la réaction est exothermique, il est conseillé de refroidir le mélange en utilisant de la glace.
3. Ajouter ensuite quelques gouttes de la solution de DNPH à l'échantillon à tester.
4. Si un précipité de couleur jaune-orangé, correspondant au 2,4-dinitrophénylhydrazone, apparaît, cela indique un résultat positif, confirmant la présence d'une cétone ou d'un aldéhyde.
5. En l'absence de formation de précipité, cela suggère que le composé analysé ne correspond pas à l'une de ces deux classes chimiques.

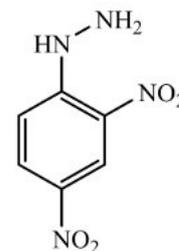


Figure IV.4 : structure du DNPH

Remarque importante : Il est essentiel d'ajouter le composé carbonylé à la solution alcoolique acidifiée de DNPH, et non l'inverse, afin de limiter au maximum la solubilité de l'hydrazone formée dans le composé analysé, ce qui pourrait compromettre l'observation du précipité.

Tests supplémentaires

- **Pour l'identification des alcools** (éthanol et butan-1-ol), il convient de réaliser un test au permanganate de potassium acidifié. La disparition de la coloration violette de la solution constitue une indication positive de la réaction.
- **Pour l'acide acétique**, l'utilisation de papier indicateur pH permet de confirmer son caractère acide par la mesure directe du pH.
- **Précautions de sécurité**

Étant donné que l'acétone est une substance extrêmement inflammable, il est indispensable de la manipuler loin de toute source de chaleur ou flamme nue. Lors de l'introduction du mélange eau-acétone dans le ballon, il est essentiel de veiller à ce que le ballon soit éloigné du dispositif de chauffage, afin de prévenir tout risque de déversement accidentel susceptible de provoquer un incendie. Par ailleurs, avant de commencer le chauffage, il est fortement recommandé de sécher soigneusement la surface externe du ballon pour éliminer toute goutte ou trace de liquide, réduisant ainsi le risque d'inflammation accidentelle.

▪ Variation de la température du mélange au cours de la distillation

Lors du chauffage progressif du mélange, la température augmente jusqu'à atteindre la température d'ébullition de l'acétone, située à **56,1 °C**. À ce stade, la température se stabilise, traduisant le passage de l'acétone de l'état liquide à l'état gazeux à température constante. Une fois que l'acétone a entièrement été évaporée, la température reprend son élévation pour atteindre le point d'ébullition de l'eau, marquant ainsi le début de l'évaporation de celle-ci (voir **Figure IV.5**).

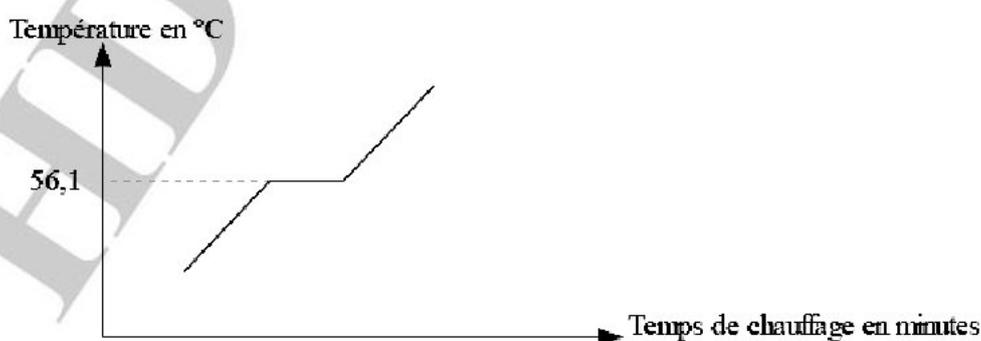


Figure IV.5 : Évolution de la température du mélange en fonction du temps $T = f(\text{Temps})$

❖ Étapes de la distillation fractionnée

1. **Chauffage progressif** : Commencez par chauffer le mélange de manière modérée et continuez à observer l'élévation de la zone d'équilibre liquide-vapeur à l'intérieur de la colonne de distillation.
2. **Stabilisation de la température** : Lorsque cette interface atteint le bulbe du thermomètre, ralentissez l'intensité du chauffage et démarrez la circulation d'eau dans le réfrigérant afin d'assurer un refroidissement efficace des vapeurs.
3. **Collecte du distillat** : Maintenez un débit de distillation régulier, idéalement de **une à deux gouttes par seconde**, tout en surveillant en permanence la température affichée par le thermomètre.
4. **Observation du reflux** : Identifiez le phénomène de reflux se manifestant par le double mouvement dans la colonne : montée des vapeurs et redescente partielle du liquide condensé, contribuant à une meilleure séparation des composants.
5. **Arrêt du chauffage** : Dès que la température au sommet de la colonne augmente à nouveau, interrompez le chauffage et sollicitez l'intervention de l'enseignant pour la validation du dispositif.
6. **Relevé des données** : Notez la température observée au sommet de la colonne et mesurez précisément le volume de distillat recueilli. Ces informations doivent être consignées dans un tableau récapitulatif.
7. **Changement de récipient** : Dès que la température atteint **56 °C**, correspondant au point d'ébullition de l'acétone, remplacez le récipient de collecte afin de séparer la fraction suivante, qui sera principalement constituée d'eau.



Risques liés aux produits et précautions

Les substances utilisées, telles que l'acétone, présentent des risques chimiques spécifiques, notamment leur caractère hautement inflammable. Il est donc impératif de consulter les fiches de sécurité (fournies dans les catalogues et sur les flacons des produits) et d'appliquer strictement les mesures de prévention adaptées (travail sous hotte, éloignement des sources de chaleur, port de lunettes et de gants).

Analyse et exploitation des résultats

1. **Représenter et légender le schéma** d'un montage de distillation fractionnée, en précisant les éléments essentiels du dispositif.
2. **Préciser le rôle de la pierre ponce** dans le déroulement de la distillation.

3. **Décrire l'évolution de la température** observée tout au long du processus de distillation, en expliquant les phénomènes mis en jeu. Analyser les résultats et calculer les rendements des produits distillés.
4. **Identifier la nature des phases** au sein de la colonne lors du reflux : distinguer la vapeur ascendante du liquide redescendant.
5. **Réaliser un schéma annoté** du test d'identification utilisé pour caractériser le distillat et préciser la nature de ce dernier.
6. **Identifier le liquide résiduel** dans le ballon de distillation et proposer une méthode expérimentale adaptée pour vérifier cette identification.
7. **Compléter le tableau suivant** en y inscrivant les propriétés physico-chimiques des deux liquides utilisés dans l'expérience.
8. **Tracer une courbe sur du papier millimétré**, représentant la variation de la température mesurée au sommet de la colonne en fonction du volume de distillat recueilli. Fournir une explication détaillée concernant les plateaux observés sur cette courbe et leur signification en termes de phénomènes thermodynamiques.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques des liquides analysés.

	Propan2-one (Acétone)	H ₂ O (eau distillée)
Formule brute		
Masse molaire (g/mol)		
Densité (d)		
Points de fusion F (C°)		
N ²⁰ _D		
Points d'ébullition (C°)		

Conclusion:

9. Quel est l'objectif principal de la distillation fractionnée ?
10. Sur quelle propriété physique fondamentale des substances chimiques repose le procédé de distillation fractionnée ?

❖ **Références bibliographiques**

1. Gates, W. H. (2020). *Separation Processes in the Chemical Industry*. Wiley-Interscience.
2. Harvey, A. H. (2022). *Thermodynamics and Heat Transfer in Chemical Engineering*. McGraw-Hill.
3. Holliday, A. & Bunt, M. (2021). *Heat Exchanger Design and Operation*. Elsevier.
4. Liu, H., & Liu, Q. (2023). *Distillation Techniques in Chemical Engineering*. Springer Nature.
5. McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (2020). *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill.
6. Perry, R. H., & Green, D. W. (2018). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (9th ed.). McGraw-Hill.
7. Roff, G. (2021). *Vacuum Distillation: Principles and Applications*. CRC Press.
8. Sinnott, R. K., & Towler, G. (2017). *Chemical Engineering Design: Principles, Practice, and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier.
9. Young, P., Kumar, S., & Lee, K. (2019). *Distillation: Principles and Design*. Wiley-VCH.

TP IV: Extraction Liquide-Liquide**❖ Introduction**

L'extraction liquide-liquide (ELL) est une méthode de séparation qui exploite la différence de solubilité d'un soluté entre deux solvants immiscibles, généralement une phase aqueuse et un solvant organique. Cette technique est couramment utilisée pour isoler des composés spécifiques à partir de mélanges complexes, purifier des substances, ou concentrer des solutions pour d'autres applications analytiques ou synthétiques. En raison de sa simplicité et de son efficacité, l'ELL est une technique de choix dans les laboratoires de chimie pour la séparation des produits organiques et inorganiques.

❖ Mots clés

Extraction liquide-liquide ; Solvant organique ; Solubilité ; Coefficient de partage ; Phase aqueuse ; Phase organique.

❖ Objectifs

L'objectif principal de cette expérience est de transférer l'acide benzoïque de la phase aqueuse à la phase organique en utilisant l'extraction liquide-liquide. Les objectifs spécifiques incluent :

1. Acquérir la compétence nécessaire pour réaliser une extraction liquide-liquide.
2. Déterminer le coefficient de partage du soluté entre deux solvants.
3. Séparer et isoler un composé organique d'une solution aqueuse.
4. Comprendre les principes qui régissent la séparation des phases lors du processus d'extraction.

❖ Matériel & réactifs**❖ Matériel**

- Ampoule à décanter (ou ampoule à extraction)
- Erlenmeyer
- Bêchers
- Solution aqueuse d'acide benzoïque (contenant le soluté à extraire)
- Solvant organique non miscible avec l'eau (ex. éther diéthylique, dichlorométhane)
- Support pour l'ampoule
- Agitateur magnétique (facultatif)
- Papier pH
- Réactif révélateur (si nécessaire)
- Balance
- Pipettes

❖ **Réactifs**

- Solution aqueuse de l'acide benzoïque (C_6H_5COOH)
- Solvant organique : éther diéthylique ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)
- Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)
- Sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$)

❖ **Principe théorique**

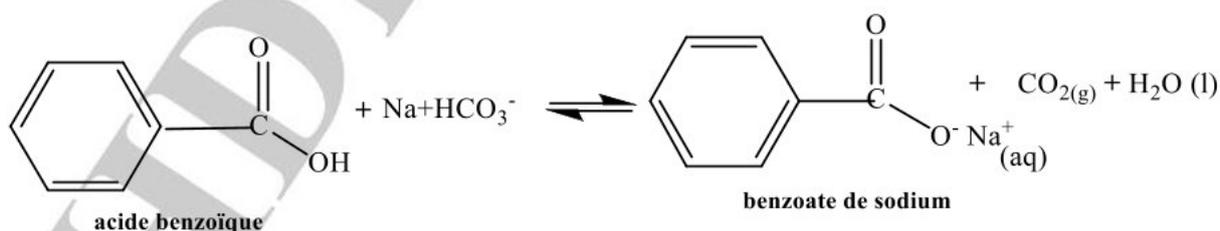
L'extraction liquide-liquide repose sur le transfert d'un soluté dissous entre deux phases non miscibles, telles que l'eau et un solvant organique. Le soluté se répartit entre les deux phases en fonction d'un coefficient de partage, K_p , défini par la relation suivante :

$$K_p = \frac{[\text{Soluté}]_{\text{phase organique}}}{[\text{Soluté}]_{\text{phase aqueuse}}}$$

- L'objectif est de maximiser la concentration du soluté dans la phase organique.
- En pratique, plusieurs extractions successives sont réalisées pour augmenter l'efficacité de l'extraction.

❖ **Équation chimique générale (exemple avec l'acide benzoïque)**

L'acide benzoïque, étant plus soluble dans la phase organique, est transféré vers celle-ci lors de l'extraction. En présence de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$), l'acide benzoïque se convertit en son sel, le benzoate de sodium, qui est soluble dans l'eau. La réaction chimique est la suivante :

1. Réaction chimique

Cela permet de transférer l'acide benzoïque de la phase aqueuse vers la phase organique.

Manipulation détaillée**1. Préparation de la solution à extraire :**

- Dissoudre 2 g d'acide benzoïque dans 50 mL d'eau déminéralisée.
- Mesurer le pH de la solution à l'aide de papier indicateur, l'objectif étant d'obtenir un pH acide, avoisinant 3 à 4.
- Transférer la solution obtenue dans une ampoule à décanter.

2. Ajout du solvant organique :

- Ajouter 50 mL d'éther diéthylique à la solution aqueuse d'acide benzoïque.
- Fermer l'ampoule et agiter doucement en effectuant plusieurs inversions successives. Après chaque inversion, ouvrir légèrement le robinet de l'ampoule pour relâcher la pression et éviter l'accumulation de gaz.

3. Séparation des phases :

- Laisser l'ampoule au repos afin que les deux phases se séparent naturellement. Étant donné que l'acide benzoïque est plus soluble dans la phase organique, il se retrouvera dans la couche supérieure, celle contenant l'éther diéthylique.
- Récupérer la phase organique (couche supérieure) dans un bécher propre en ouvrant délicatement le robinet de l'ampoule.

4. Lavage de la phase organique :

- Ajouter 30 mL de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) à 5 % à la phase organique pour neutraliser toute trace résiduelle d'acide benzoïque.
- Agiter doucement l'ampoule et relâcher la pression après chaque inversion. Séparer à nouveau les phases, comme indiqué à la Figure IV.3.

5. Séchage de la phase organique :

- Ajouter quelques pincées de sulfate de magnésium anhydre à la phase organique pour éliminer toute humidité résiduelle. Laisser reposer pendant 10 à 15 minutes.

6. Évaporation du solvant :

- Transférer la phase organique dans un bécher propre, puis évaporer l'éther diéthylique sous une hotte ou à l'aide d'un évaporateur rotatif.
- Le poids attendu d'acide benzoïque récupéré est d'environ 1,8 g après l'évaporation du solvant, avec une légère perte possible.

7. Cristallisation (si nécessaire) :

- Si des impuretés demeurent, dissoudre le résidu dans un minimum de solvant chaud (éthanol ou éther diéthylique), puis laisser refroidir pour permettre la recristallisation de l'acide benzoïque.

Notes importantes :

- L'éther diéthylique doit être manipulé sous une hotte aspirante en raison de sa volatilité et de son inflammabilité.
- Il est essentiel de relâcher régulièrement la pression lors de l'agitation pour éviter tout risque lié à une pression excessive dans l'ampoule à décanter.

Conclusion :

Cette méthode permet d'extraire efficacement l'acide benzoïque de la phase aqueuse vers la phase organique (éther diéthylique) et d'obtenir un produit relativement pur après évaporation du solvant.

❖ Montage expérimental

- L'ampoule à décanter, fixée sur un support, permet de séparer les deux phases.
- Une fois séparées, la phase aqueuse est récupérée en premier, suivie de la phase organique (voir figures IV.1 à IV.3).

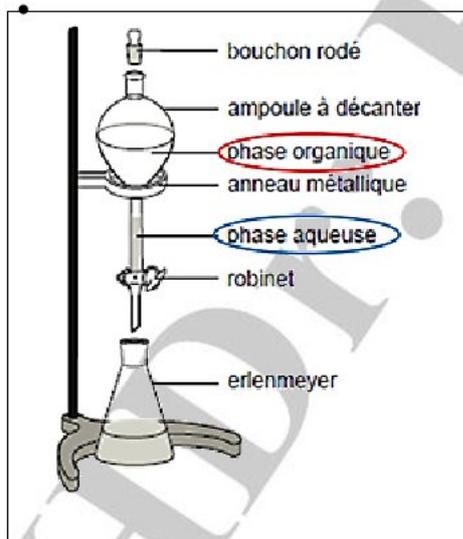


Figure IV.1 : Schéma du dispositif employé pour une extraction Liquide-liquide ou un lavage.



Figure IV.2 : évaporateur Rotatif

Figure IV.3 : Schéma du procédé d'extraction liquide-liquide



Dans ce cas, la phase organique est moins dense que la phase aqueuse. Cependant, lorsque des solvants chlorés sont employés, l'agencement des phases est inversé.

❖ Questions pour le rapport

1. Pourquoi l'éther diéthylique est-il utilisé comme solvant organique dans cette extraction ?
2. Expliquez la réaction chimique entre l'acide benzoïque et le bicarbonate de sodium.
3. Pourquoi est-il conseillé de réaliser plusieurs extractions avec de petites quantités de solvant plutôt qu'une seule extraction avec une grande quantité de solvant ?
4. Comment la phase organique peut-elle être séchée, et pourquoi cette étape est-elle cruciale ?
5. Comment peut-on calculer le coefficient de partage K_p du soluté entre les deux phases ?

❖ Références bibliographiques

1. Al-Masoudi, A. A., & Al-Balushi, K. M. (2021). Liquid-liquid extraction: Fundamentals and applications. *Journal of Chemical Education*, 98(4), 1180-1192. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01272>
2. Harris, D. C. (2020). *Quantitative chemical analysis* (10th ed.). W.H. Freeman and Company. <https://www.whfreeman.com/analysis>
3. Shoemaker, D. P., & Garland, C. W. (2019). *Experiments in Physical Chemistry* (9th ed.). McGraw-Hill Education.
4. Smith, J. D., & Missen, R. W. (2020). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (8th ed.). McGraw-Hill Education.

TP VI: Réfractométrie
Mesure de l'Indice de Réfraction de Solutions d'Éthanol**Introduction et Contexte Historique**

La réfraction est un phénomène physique qui se produit lorsque la lumière traverse l'interface entre deux milieux et modifie sa trajectoire en raison des différences de vitesse de propagation de la lumière dans ces milieux.

Ce principe est fondamental pour la mesure de l'indice de réfraction, une caractéristique clé des milieux transparents, qui permet notamment d'obtenir des informations sur la composition d'une solution. L'utilisation de cette propriété est rendue possible grâce à l'emploi du réfractomètre, un instrument qui permet de mesurer l'indice de réfraction des liquides. Les premières observations de ce phénomène remontent au XIX^{ème} siècle. De nos jours, cette technique est couramment appliquée dans le domaine de la chimie analytique, notamment pour la caractérisation des solutions et la détermination de leurs concentrations.

❖ Objectifs du TP

- ❖ Comprendre le phénomène de réfraction et son lien avec l'indice de réfraction.
- ❖ Apprendre à utiliser un réfractomètre avec précision.
- ❖ Étudier l'impact de la concentration en éthanol sur l'indice de réfraction d'une solution aqueuse.

❖ Mots-Clés

Réfractométrie ; Indice de réfraction ; Concentration ; Éthanol ; Solution aqueuse ; Mesure expérimentale.

❖ Matériel & Réactifs**➤ Matériel:**

- Réfractomètre (de préférence un réfractomètre ABBE pour sa précision)
- Pipettes graduées (1 mL, 5 mL, 10 mL) ; Pipette automatique
- Fioles jaugées (50 mL, 100 mL)
- Bêcher de 50 mL
- Flacon laveur
- Thermomètre (pour contrôler la température)

➤ Réactifs:

- Éthanol pur (99% de préférence)
- Eau distillée ou déminéralisée

❖ Principe de la Manipulation

L'indice de réfraction d'une solution est directement influencé par sa composition chimique. En mesurant l'indice de réfraction de solutions d'éthanol à diverses concentrations, il est possible d'établir une relation quantitative entre la concentration d'éthanol et cet indice. Cette méthode est couramment utilisée pour effectuer des analyses quantitatives des solutions.

❖ Mode Opérateur

VI-1.1. Préparation des Solutions d'Éthanol à Différentes Concentrations

1. **Préparation des Solutions** : Préparez cinq solutions d'éthanol à des concentrations volumiques de 5%, 10%, 15%, 20%, et 25% en diluant l'éthanol pur dans de l'eau distillée.
2. **Calcul des Volumes** : Pour chaque solution de 100 mL, mesurez le volume d'éthanol pur nécessaire :
 - Solution 1 (5%) : 5 mL d'éthanol + 95 mL d'eau
 - Solution 2 (10%) : 10 mL d'éthanol + 90 mL d'eau
 - Solution 3 (15%) : 15 mL d'éthanol + 85 mL d'eau
 - Solution 4 (20%) : 20 mL d'éthanol + 80 mL d'eau
 - Solution 5 (25%) : 25 mL d'éthanol + 75 mL d'eau
3. **Homogénéisation** : Agitez chaque solution afin d'assurer une homogénéisation complète.

VI-1.2 Calibration du Réfractomètre

Avant de procéder aux mesures, calibrez le réfractomètre à l'aide d'eau distillée pour obtenir un indice de réfraction de 1,3330 à 20°C. Il est essentiel que l'appareil soit propre et sec pour chaque prise de mesure.

2. Mesure de l'Indice de Réfraction (Mesures Expérimentales)

1. Déposez une goutte de chaque solution d'éthanol sur la surface de mesure du réfractomètre.
2. Lisez l'indice de réfraction sur l'échelle ou l'écran digital du réfractomètre.
3. Répétez chaque mesure trois fois et calculez la moyenne des résultats.

☞ Si la température diffère de 20°C, appliquez la correction suivante :

$$n_{\text{corrigé}} = n_{\text{mesuré}} + \alpha \cdot (T - 20) \text{ où } \alpha = 4,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

4. Rincez soigneusement le réfractomètre entre chaque mesure pour éviter toute contamination croisée.

❖ Analyse des Résultats

Complétez le tableau suivant (tableau VI-1) en y inscrivant l'indice de réfraction pour chaque solution d'éthanol préparée.

Tableau VI-1 : Indice de Réfraction Mesuré en Fonction de la Concentration en Éthanol

Concentration (% v/v)	Indice de Réfraction
5	à compléter
10	à compléter
15	à compléter
25	à compléter
50	à compléter

📺 Vidéo explicative

Pour une explication détaillée sur l'utilisation du réfractomètre, veuillez consulter la vidéo suivante via ce lien : [Vidéo explicative sur l'utilisation du réfractomètre.](#)

Cette vidéo illustre de manière claire et complète les étapes nécessaires à une utilisation correcte de l'appareil.

❖ Montage Expérimental

Le montage expérimental (illustré en Figure VI-1.2) est relativement simple. Il comprend un réfractomètre connecté à une source lumineuse, qui peut être soit naturelle, soit intégrée à l'appareil, ainsi qu'à une interface de lecture, telle qu'un écran numérique ou un oculaire, permettant d'afficher les résultats de manière précise.



Figure VI-1.2 : Réfractomètre d'Abbe (Ancien modèle) « laboratoire univ-Oeb »



Figure VI-1.2 : Réfractomètre d'Abbe digital (KRÜSS) « laboratoire univ-Oeb »



1. Placez le réfractomètre sur une surface plane.
2. Utilisez une source de lumière adéquate si le réfractomètre nécessite une lumière externe.
3. Assurez une bonne stabilité pour éviter toute variation dans la lecture de l'indice.

NB :

Le réfractomètre est un outil essentiel pour le contrôle de qualité de produits tels que le miel naturel, l'huile d'olive vierge extra et l'huile végétale. Des tests ont été réalisés pour mesurer leur indice de réfraction, permettant ainsi une évaluation précise de la concentration en sucres dans le miel et en huiles dans l'olive et l'huile végétale. Des réfractomètres spécialisés offrent des mesures encore plus précises adaptées à chaque produit (Bonomo et al., 2023).

Ce TP a pour objectif d'aider les étudiants à maîtriser l'utilisation du réfractomètre et à interpréter les indices de réfraction en fonction de la concentration, une compétence essentielle en chimie analytique.

❖ Questions pour le Rapport et Corrections

1. Décrivez le principe de la réfraction et comment il est appliqué dans ce TP.
2. Expliquez pourquoi l'indice de réfraction varie avec la concentration de l'éthanol.
3. Quels sont les principaux facteurs pouvant affecter la précision de la mesure d'indice de réfraction dans ce TP ?
4. Quelle serait l'application de cette technique de mesure d'indice de réfraction dans d'autres domaines de la chimie ?

❖ Références bibliographiques

1. Bonomo, M., Ferri, S., & Verro, S. (2023). *Refractometric analysis for the quality control of honey, olive oil, and vegetable oils*. Journal of Food Quality and Safety, 48(1), 102-113. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.110329>
2. Harris, D.C. (2020). *Quantitative Chemical Analysis*. 9th Edition. W.H. Freeman and Company.
3. Patel, R., & Lee, M. (2022). *Analytical Chemistry: Principles and Techniques*. Oxford University Press.
4. Taylor, B., & Gray, J. (2019). *Introduction to Chemical Instrumentation*. Elsevier.
5. Williams, S. (2021). *Modern Techniques in Chemical Analysis*. Wiley.

Annexes**a. Logiciels de Modélisation Moléculaire**

Dans le cadre de l'enseignement de la chimie organique, plusieurs logiciels libres et accessibles gratuitement peuvent être utilisés pour construire, visualiser et analyser des molécules en trois dimensions. Ces outils facilitent la compréhension de la géométrie moléculaire, des interactions intra- et intermoléculaires, et constituent un complément pédagogique utile aux travaux expérimentaux réalisés au laboratoire.

Voici une sélection de logiciels adaptés à la modélisation de structures organiques :

- **Avogadro** : logiciel open source intuitif permettant la construction de molécules, l'optimisation de structures et l'exportation vers d'autres plateformes de calcul. Il convient à un usage éducatif comme à un usage en recherche. Téléchargement : <https://avogadro.cc/>
- **ChemSketch (ACD/Labs)** : outil permettant de dessiner des structures chimiques, d'écrire des réactions, et de calculer certaines propriétés moléculaires. Une version gratuite est disponible pour les établissements d'enseignement. Téléchargement : <https://www.acdlabs.com/resources/free-chemistry-software-apps/chemsketch-freeware/ACD/Labs+1ACD/Labs+1>
- **MarvinSketch** : éditeur de structures chimiques développé par ChemAxon, offrant des fonctionnalités avancées pour le dessin, l'analyse et la prédiction de propriétés. Particulièrement utile pour représenter des réactions ou mécanismes organiques. Téléchargement : <https://chemaxon.com/products/marvinLO4D.com+5Uptodown+5Chemaxon Docs+5>
- **Jmol** : visualiseur moléculaire en 3D, simple et interactif, permettant d'afficher divers fichiers structuraux (.mol, .pdb, etc.). Il est largement utilisé dans les milieux académiques pour illustrer les structures étudiées. Téléchargement : <https://jmol.sourceforge.net/>

Ces logiciels sont disponibles en téléchargement libre sur leurs sites officiels respectifs. Ils permettent d'enrichir la compréhension des concepts abordés en cours et en travaux pratiques, tout en développant des compétences en visualisation structurale.

b. Intégration de contenus multimédia

- Vidéo explicative (Montage à reflux – QR Code)

☞ <https://www.youtube.com/watch?v=W0KrhZLzD0Q>

- Simulations en ligne

- *Distillation interactive (ChemCollective)*

☞ <https://chemcollective.org/activities/simulations/distillation>

- *Réfractométrie virtuelle (PhET Colorado)*

☞ <https://phet.colorado.edu/fr/simulation/bending-light>

- Application mobile / en ligne

- *MolView – Visualisation 3D de molécules*

☞ <http://molview.org>

c. Tableau synthétique des techniques expérimentales utilisées

Technique	Principe	Application principale
Recristallisation	Purification basée sur la solubilité différentielle	Élimination d'impuretés dans les solides
Montage à reflux	Chauffage prolongé avec condensation des vapeurs	Accélérer une réaction sans perte de matière
Distillation fractionnée	Séparation selon les températures d'ébullition	Purification de mélanges liquides miscibles
Réfractométrie	Mesure de l'indice de réfraction	Analyse de la concentration d'une solution

d. Bibliographie

1. Harris, D. C. (2020). *Quantitative Chemical Analysis* (10^e éd.). W.H. Freeman and Company. <https://www.whfreeman.com/analysis>
2. PhET Interactive Simulations. (2023). *Bending Light Simulation*. University of Colorado Boulder. <https://phet.colorado.edu/en/simulation/bending-light>
3. ChemCollective. (2023). *Virtual Lab – Distillation*. Carnegie Mellon University. <http://chemcollective.org/vlabs/distillation>.

❖ **Liens utiles**

- American Chemical Society (ACS). *Green Chemistry Institute*. <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry.html>
- Master Organic Chemistry. *Organic Chemistry Resources*. <https://www.masterorganicchemistry.com/resources/>

Biographie de l'auteur

Dr. Hanène ZATER - Enseignante-chercheuse en Phytochimie & Produits Naturels



HDr Hanène ZATER, originaire de Constantine (Algérie), est enseignante-chercheuse à l'Université Larbi Ben M'Hidi où elle exerce depuis plusieurs années dans le domaine de la chimie organique et de la phytochimie. Titulaire d'un doctorat de l'Université Frères Mentouri, Constantine -1 et d'une habilitation à diriger des recherches obtenue à l'Université d'Oum El Bouaghi, elle enseigne une large palette de modules : thermodynamique et cinétique chimique, atomistique, chimie organique, chimie générale et organique, chimie pharmaceutique, analyse physico-chimique & instrumentation, techniques spectroscopiques ..etc, auprès des étudiants de tous niveaux, allant de la première année de licence jusqu'au doctorat, tout en encadrant les travaux pratiques et les projets de recherche.

Spécialiste de la valorisation des ressources naturelles, elle mène ses recherches au sein de l'équipe VARENBIOMOL «Valorisation des Ressources Naturelles, Molécules Bioactives et Analyses Physico-Chimiques & Biologiques», s'intéressant particulièrement à la caractérisation et l'analyse des huiles essentielles, extraits végétaux et molécules bioactives issus de la flore algérienne, notamment des espèces médicinales des steppes et du Sahara ainsi que des Astéracées... Elle a publié de nombreux articles sur les propriétés biologiques de ces composés (antibactériennes, antifongiques, cytotoxiques, etc.) et sur leurs applications potentielles en pharmacologie et biotechnologie.

Active à l'échelle nationale et internationale, Dr Zater participe à des collaborations de recherche avec d'autres universités algériennes et européennes, et contribue à l'animation scientifique à travers l'organisation d'événements majeurs, comme la présidence du premier congrès international sur l'innovation en chimie thérapeutique (l'ICTA 2022).
<http://dspace.univ-oeb.dz:4000/collections/df11aa3a-4b04-446b-8c48-9df9c4a6389d>

Son engagement constant fait d'elle une référente dans le domaine de la phytochimie appliquée et de la valorisation des substances naturelles.
<http://dspace.univ-oeb.dz:4000/collections/df11aa3a-4b04-446b-8c48-9df9c4a6389d>