

## MANIPULATION N° 3

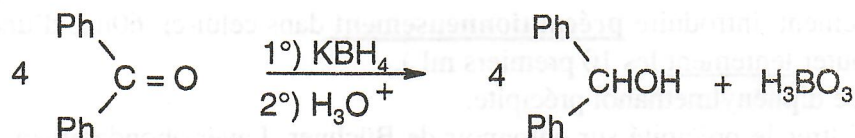
### REDUCTION DE LA BENZOPHENONE EN DIPHENYL METHANOL

#### PRINCIPE

La fonction carbonyle de la benzophénone sera réduite en fonction alcool secondaire. On utilisera pour cette réaction un borohydrure métallique,  $\text{KBH}_4$ , réactif spécifique des réductions des aldéhydes et des cétones.

#### EQUATION DE REACTION

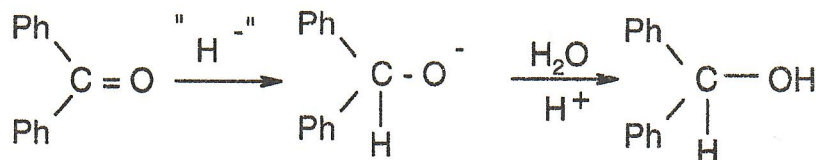
La réaction globale s'écrit :



L'évolution de la réaction sera suivie par chromatographie sur couche mince : C.C.M. (voir le principe de cette technique au début du fascicule).

#### MECANISME

On pourra, pour simplifier, considérer que le borohydrure est un donneur d'ions hydruure  $\text{H}^-$



#### PRODUITS UTILISES

- benzophénone : 3 g ; F = 48°C
- éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) : 50 mL ;  $t_{\text{eb}} = 78^\circ\text{C}$
- borohydrure de potassium ( $\text{KBH}_4$ ) : 1,8 g
- solution aqueuse de HCl à 5 % en masse

#### MODE OPERATOIRE

Dans un erlenmeyer rodé de 100 mL, introduire le barreau aimanté puis 3g de benzophénone et 50 mL d'éthanol. Placer et fixer l'erlenmeyer sur l'agitateur magnétique. Agiter quelques instants pour faciliter la dissolution.

Effectuer un premier prélèvement pour la chromatographie sur couche mince.

Ajouter alors 1,8g de  $\text{KBH}_4$ . Agiter le mélange à **température ambiante** pendant quinze minutes.

Faire un second prélèvement pour la C.C.M.

Adapter le réfrigérant à boules sur l'erenmeyer (le fixer avec une pince). Brancher la circulation d'eau dans le réfrigérant.

Chauffer au reflux du solvant (durée totale du chauffage : une demi- heure – bouton chauffage de l'agitateur magnétique initialement sur la position 250°C puis réduire).

Après la demi-heure de chauffage, descendre l'agitateur magnétique en baissant l'élévateur (« boy ») pour arrêter quelques instants l'ébullition. Remonter alors le réfrigérant afin d'effectuer le troisième prélèvement pour la C.C.M. Adapter à nouveau le réfrigérant sur l'erenmeyer.

Placer la plaque de C.C.M dans la cuve contenant l'éluant. Révéler les taches à l'aide de la lampe U.V.

Prendre la décision d'arrêt du chauffage en fonction de ce qui sera observé sur la plaque.

Refroidir alors l'erenmeyer à l'aide d'un bain d'eau froide contenue dans un cristalliseur.

Transvaser le contenu de l'erenmeyer dans un bécher de 250mL, puis tout en agitant manuellement, introduire précautionneusement dans celui-ci 60mL d'une solution de HCl à 5 % (ajouter lentement les 10 premiers mL).

Le diphénylméthanol précipite.

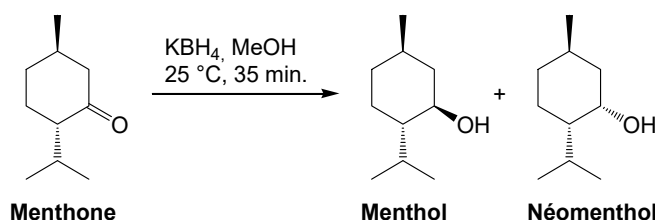
Filtrer le précipité sur entonnoir de Büchner. Laver abondamment le précipité à l'eau et bien l'essorer sur le Büchner (environ 10 minutes). Mettre ensuite le produit à l'étuve à 50°C pendant également une dizaine de minutes.

Mesurer le point de fusion et le poids de produit récupéré. Calculer le rendement.

## Réduction de la menthone

La réduction couvre un ensemble très diversifié de réactions et de composés. Nous nous limiterons dans cette étude, à celle d'une cétone en alcool secondaire par un hydrure métallique tel que  $\text{NaBH}_4$ . L'hydrure de lithium et d'aluminium doit être employé dans un milieu totalement anhydre et avec beaucoup de précautions. Ce réactif transforme en alcool les aldéhydes, les cétones, les chlorures d'acides, les esters et les acides carboxyliques.

Le borohydrure de potassium est un réducteur moins réactif mais plus sélectif puisqu'il ne transforme en alcool que les aldéhydes et les cétones. De plus il est stable en milieu alcalin et dans un solvant comme le méthanol ou l'éthanol. Dans ces conditions la menthone est réduite en un mélange de menthol et de néomenthol.



- Dans un erlenmeyer de 50 mL, peser 1 g de (-)-menthone.
- Ajouter dans l'erlenmeyer de 50 mL, 10 mL de méthanol à l'aide de l'éprouvette graduée.
- Agiter magnétiquement le mélange et ajouter par petites portions (léger échauffement) et lentement (environ 20 minutes) 0,35 g de  $\text{KBH}_4$ . **Ne jamais boucher le flacon.**
- L'addition terminée, toujours sans boucher le flacon, agiter le mélange pendant 15 min supplémentaires. Vérifier que la totalité du solide a disparu dans la solution puis ajouter 5,5 mL de HCl (1 M).
- Vérifier l'avancement de la réaction en réalisant une CCM en utilisant l'éluant pentane/éther (75/25).
- Verser le mélange dans une ampoule à décanter de 250 mL et rincer l'erlenmeyer avec 50 mL d'éther, que vous ajouterez dans l'ampoule à décanter.
- Laver la phase organique 4 fois avec 20 mL d'eau et une fois avec une solution saturée de chlorure de sodium, transférer la phase étherée dans un erlenmeyer de 100 mL puis sécher sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et filtrer dans un ballon préalablement taré.
- Évaporer l'éther sous pression réduite (évaporateur rotatif).

*Contrôle par spectroscopie infrarouge* : Comparer le spectre de la cétone initiale et celui du produit de la réaction. Noter les différences et les principales bandes d'absorption caractéristiques apparues ou disparues. Qu'en déduisez-vous ?

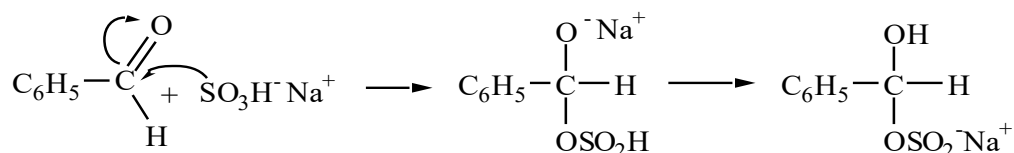
*Analyse en C.P.G.* : Déterminer les proportions relatives des 2 constituants du mélange.



En fin de réaction, on obtient un mélange constitué principalement d'alcool benzylique et de benzoate de potassium. Il peut rester aussi une partie des produits de départ: aldéhyde benzoïque et potasse. L'addition d'eau au mélange réactionnel a pour but de solubiliser le benzoate de potassium formé et la potasse en excès. L'extraction à l'éther permet de séparer:

- d'une part, l'alcool benzylique et l'aldéhyde benzoïque dans la phase organique;
- d'autre part, le benzoate de potassium et la potasse dans la phase aqueuse.

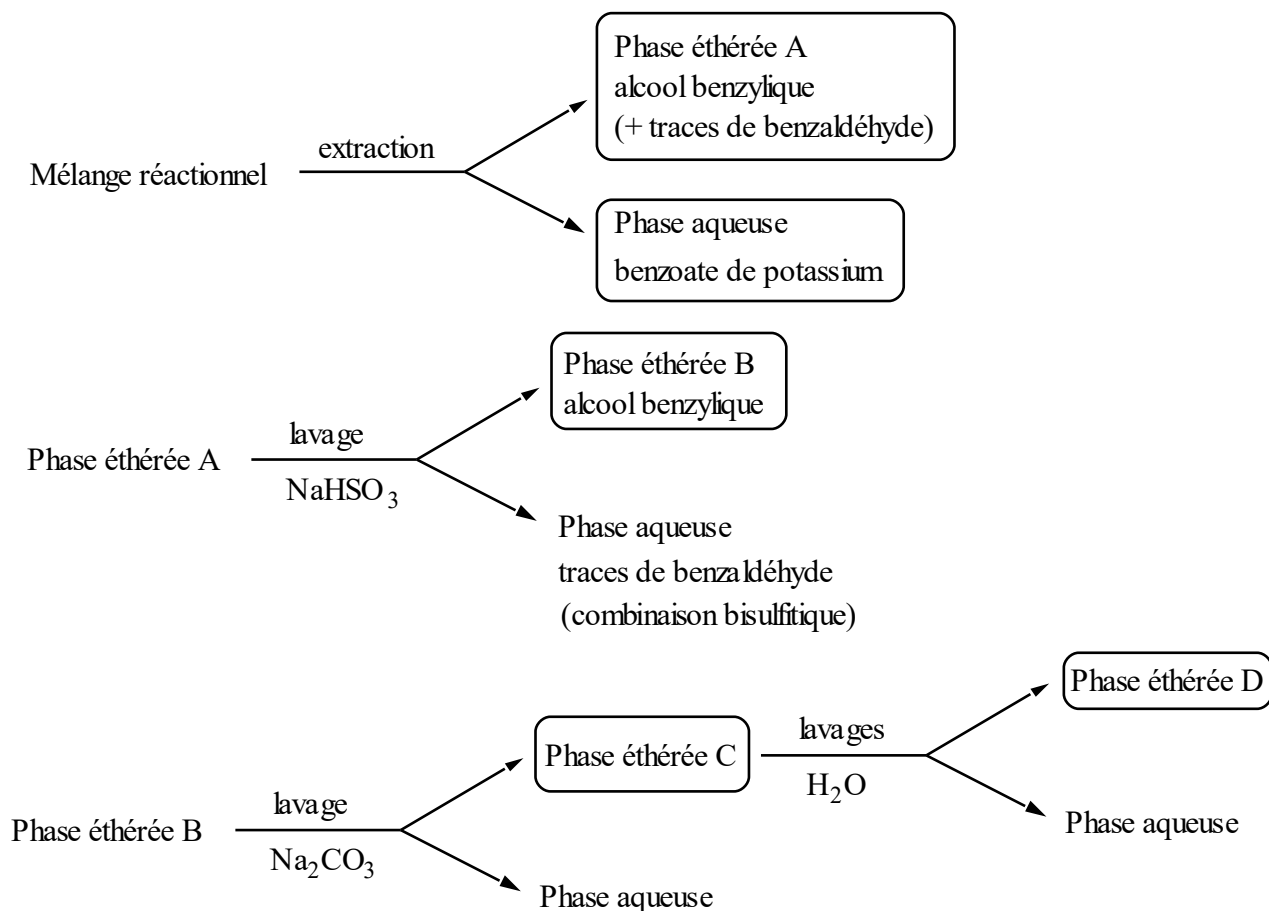
On élimine l'aldéhyde benzoïque de la phase organique par addition du bisulfite de sodium: la combinaison bisulfitique obtenue est un composé ionique, soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. La réaction est la suivante:



On purifie l'alcool benzylique obtenu par distillation sous vide (voir partie III).

L'acide benzoïque est régénéré par acidification de la solution aqueuse de benzoate de potassium; l'acide brut est ensuite purifié par recristallisation (voir partie IV).

Les différentes opérations d'extraction et de lavage sont résumées sur le schéma ci-après.



## 2) Toxicité des produits employés

-benzaldéhyde: LD50 orale sur rats: 1,3 g/Kg (LD50 = dose létale entraînant la mort de 50% des animaux). Narcotique à forte concentration. Dermatoses possibles par contact.

-acide benzoïque: légèrement irritant pour la peau, les yeux, les muqueuses. Utilisation comme conservateur (par exemple pour les crevettes cuites).

-alcool benzylique: LD50 orale sur rats: 3 g/Kg. Utilisé en parfumerie.

-hydrogénosulfite de sodium: LD50 i.v. sur rats: 115 mg/Kg. Odeur de SO<sub>2</sub>. Irritant pour la peau et les muqueuses.

-potasse: **très corrosif**. L'ingestion peut causer d'énormes souffrances. En cas de contact avec la peau, laver à l'eau abondamment dans les 20 secondes qui suivent, pendant 20 minutes (valable aussi pour la soude et les autres bases fortes). Une goutte de solution de potasse (ou de soude) dans l'œil peut être fatale pour celui-ci.

-acide chlorhydrique: brûlures, ulcération. En cas de contact avec la peau, même traitement que pour la potasse.

## 3) Théorie de l'extraction liquide-liquide

C'est l'une des opérations les plus fréquemment utilisées au laboratoire de chimie organique. Elle consiste à transférer un composé d'une phase aqueuse vers une phase organique, en utilisant un solvant non miscible à l'eau. Le même principe est utilisé à l'inverse, lors du lavage d'une solution organique par une phase aqueuse, afin d'éliminer les impuretés hydrosolubles.

Considérons un composé C en solution dans un volume V<sub>A</sub> d'une solution aqueuse; on ajoute un volume V<sub>S</sub> d'un solvant organique d'extraction. c<sub>A</sub> et c<sub>S</sub> désignant les valeurs à l'équilibre des concentrations molaires volumiques de C dans les phases aqueuse et organique respectivement, le rapport c<sub>A</sub>/c<sub>S</sub> est constant à une température donnée et est appelé le **coefficient de partage K**. Une valeur approximative de K est donnée par le rapport des solubilités de C dans chaque solvant.

A partir de ce coefficient de partage, on peut déterminer la fraction de C extraite par le solvant organique. En effet, si on a au départ n<sub>0</sub> moles de C, n<sub>S1</sub> -nombre de moles passant en phase organique- et n<sub>A1</sub> -nombre de moles restant en phase aqueuse- sont reliées par les équations suivantes:

$$K = \frac{c_S}{c_A} = \frac{n_{S1}/V_S}{n_{A1}/V_A} = \frac{n_{S1}}{n_{A1}} \cdot \frac{V_A}{V_S} \quad \text{et} \quad n_0 = n_{A1} + n_{S1}$$

on en déduit facilement que:

$$n_{A1} = n_0 \cdot \frac{1}{1 + K \cdot \frac{V_S}{V_A}} = n_0 \cdot X$$

$$n_{S1} = n_0 - n_{A1} = n_0 \cdot (1 - X)$$

1-X représente la fraction extraite et X la fraction restant dans l'eau.

Après séparation des deux phases, une seconde extraction dans les mêmes conditions conduira à un partage du nombre n<sub>A1</sub> entre l'eau et le solvant organique, il restera alors n<sub>A2</sub> moles en solution aqueuse:

$$n_{A2} = n_{A1} \cdot X = n_0 \cdot X^2$$

et les deux phases organiques **rassemblées** contiendront  $n_{S2}$  moles extraites au total:

$$n_{S2} = n_0 - n_{A2} = n_0 \cdot (1 - X^2)$$

On en déduit aisément qu'après  $i$  extractions par un même volume  $V_S$ , la fraction du composé C retrouvé dans la phase organique sera:

$$1 - X^i = 1 - \left[ \frac{1}{1 + K \cdot \frac{V_S}{V_A}} \right]^i$$

Remarques:

- **Il est préférable de faire  $i$  extractions successives par un volume  $V_S$  de solvant plutôt qu'une seule par un volume  $i \cdot V_S$ :** une simple application numérique de la formule ci-dessus le prouve
- **Les calculs ci-dessus supposent que les deux solvants soient non miscibles.** Les rendements réels des extractions sont toujours inférieurs, un composé organique ayant une solubilité plus grande dans l'eau saturée -d'éther par exemple- que dans l'eau pure.

#### 4) Mode opératoire

##### a) Mélange réactionnel

Note: **La réaction étant lente, le mélange réactionnel est donné préparé à l'avance. Il a été préparé en dissolvant, dans un erlenmeyer de 250 ml, 27 g de potasse dans 25 ml d'eau et en y ajoutant 30 g de benzaldéhyde. Le mélange a été émulsifié par agitation, puis laissé à température ambiante pendant 24h.**

##### b) Séparation des constituants du mélange après réaction

###### i) Extraction de l'alcool benzylique (et des traces de benzaldéhyde)

Ajouter dans l'erlenmeyer juste la quantité suffisante d'eau (environ 100 ml) pour dissoudre le benzoate de potassium formé. Ecraser le solide avec la spatule pour faciliter la dissolution. Verser le liquide dans une ampoule à décanter de 250 ml (Figure 1).

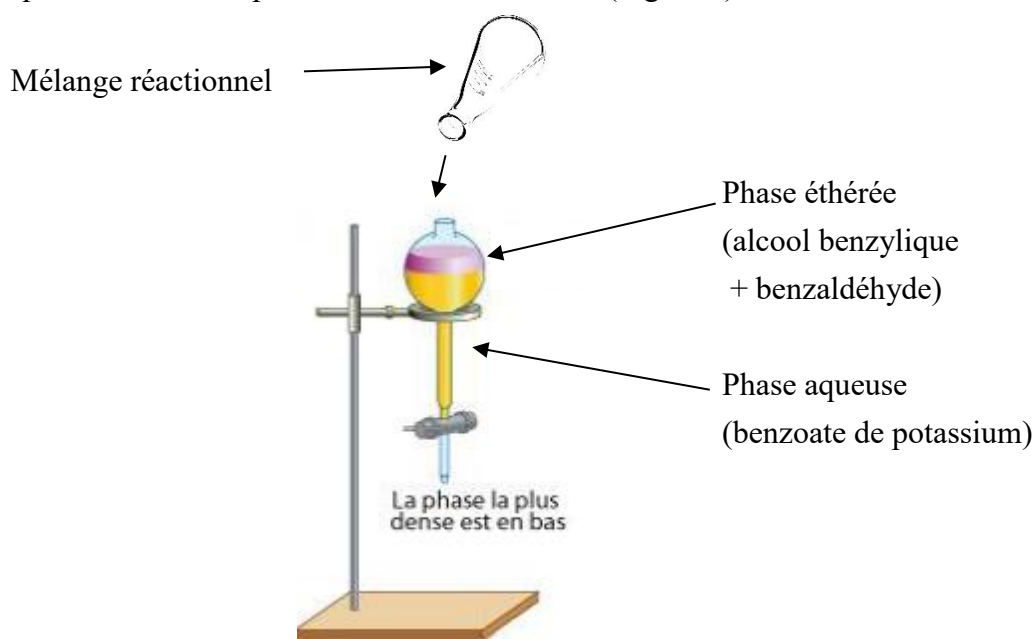


Figure 1

Rincer l'erenmeyer avec 25 ml d'éther et ajouter cette phase étherée à la solution dans l'ampoule (**attention aux surpressions**). Agiter les deux phases dans l'ampoule pour solubiliser l'alcool benzylique dans l'éther. Laisser décanter soigneusement (l'eau et l'éther sont partiellement miscibles). Faire passer la phase aqueuse dans l'erenmeyer de 250 ml et la phase étherée dans un erlenmeyer propre de 250 ml.

Pour compléter l'extraction, reverser la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et faire trois nouvelles extractions avec 25 ml d'éther. Rassembler les phases étherées. Conserver la phase aqueuse qui contient le benzoate de potassium.

#### *ii) Régénération de l'acide benzoïque*

La phase aqueuse contenue dans un erlen de 500 ml est refroidie, puis acidifiée lentement sous agitation avec de **l'acide chlorhydrique 4N (Attention : HCl à 37% = HCl 12N)**. Vérifier le pH de la solution. L'acide benzoïque précipite. Essorer sous vide sur Buchner. Laver avec un peu d'eau froide en supprimant le vide. Puis essorer à nouveau. Conserver le produit pour le recristalliser (partie IV).

#### *iii) Purification de l'alcool benzylique (élimination des traces de benzaldéhyde)*

Verser la solution étherée dans une ampoule à décanter de 125 ml. Laver la phase étherée par deux fois 10 ml d'une solution saturée d'hydrogénosulfite (ou bisulfite) de sodium. Le benzaldéhyde passe en solution dans la phase aqueuse sous forme de combinaison bisulfitique. Eliminer la phase aqueuse.

Laver la phase étherée souillée de bisulfite par deux fois 10 ml d'une solution de carbonate de sodium à 10%. Laver ensuite la phase étherée par de petits volumes d'une solution saturée de chlorure de sodium jusqu'à ce que la phase aqueuse soit neutre (en fait jusqu'à atteindre le pH de la solution utilisée pour le lavage). La solution saturée de NaCl étant avide d'eau, ce traitement présèche la phase organique. Décanter et éliminer la phase aqueuse.

#### *iv) Séchage de la phase organique et élimination du solvant*

La phase étherée est recueillie dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter du sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce qu'il reste pulvérulent et se trouve entraîné quand on agite l'erenmeyer. Bien agiter; filtrer sur filtre plissé dans un ballon rodé de 250 ml. Bien rincer l'erenmeyer, le filtre et le sulfate de sodium avec un peu d'éther. Eliminer l'éther sous vide à l'aide de l'évaporateur rotatif.

### **III- PURIFICATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE PAR DISTILLATION SOUS PRESSION REDUITE**

#### **1) Principe**

Un liquide est à ébullition lorsque sa pression de vapeur saturante est égale à la pression extérieure. La pression de vapeur saturante étant une fonction croissante de la température, comme l'indique la relation de Clapeyron, on peut diminuer la température d'ébullition d'un liquide en abaissant la pression imposée. C'est ce qui est réalisé dans la distillation sous pression réduite.

En effet, il est souvent nécessaire de diminuer la température de distillation lors de la



purification de liquides peu volatils ( $T_{eb} > 150^{\circ}\text{C}$ ) ou fragiles. Il existe des **abaques "température-pression"** (tel que celui reproduit en fin du fascicule) permettant de déterminer graphiquement de façon approchée la température d'ébullition d'un liquide sous pression réduite (colonne a), par alignement de sa température d'ébullition à pression atmosphérique (colonne b) avec la pression mesurée (colonne c).

Exemple: soit un hydrocarbure dont le point d'ébullition à 760 torrs est de  $180^{\circ}\text{C}$ . Son point d'ébullition sous une pression de 25 torrs est d'environ  $80^{\circ}\text{C}$ .

Afin d'obtenir une diminution notable de la température d'ébullition, il convient d'atteindre des pressions inférieures à 50 hectopascals. La trompe à eau permet d'atteindre la pression de vapeur saturante de l'eau, c'est-à-dire entre 12 et 20 hectopascals (suivant la température). Cette pression n'est obtenue que si certaines conditions expérimentales sont réalisées:

- débit d'eau suffisant;
- pas de fuite dans l'appareil;
- pas de solvants trop volatils dans l'appareil.

Sous cette pression, la température d'ébullition se trouve abaissée d'une centaine de degrés et une variation de pression de quelques hectopascals se traduit par un écart de température d'environ un degré par hectopascal.

Pour obtenir une pression plus faible, on utilise une pompe à palettes qui permet d'atteindre un vide d'environ 0,1 hectopascal.

Le principe de la séparation d'un mélange de produits par distillation à pression atmosphérique reste valable quand on opère sous vide. Cependant, l'écart des points d'ébullition se trouve diminué. La séparation devient donc plus délicate.

Dans la manipulation, nous purifierons l'alcool benzylique obtenu précédemment. La distillation sous vide a pour but d'obtenir cet alcool très pur, exempt de solvant (éther) et de produits condensés colorés.

La température d'ébullition de l'alcool benzylique est de  $205^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique.

## 2) Mode opératoire

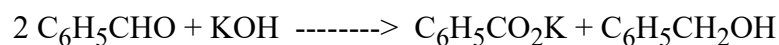
### a) Montage de l'appareil

Le montage est réalisé en respectant les précautions suivantes:

- L'ensemble du montage doit être maintenu en deux points minimum (voir schéma V).
- **Un support élévateur en position haute est indispensable** sous le système de chauffage, car la distillation doit pouvoir être stoppée à tout moment et rapidement.
- Afin d'assurer une montée en température progressive et un chauffage homogène, la source de chaleur utilisée sera un agitateur magnétique chauffant surmonté d'un bain-marie ou d'un bain d'huile. L'agitateur assure également la régulation de l'ébullition par rotation rapide d'un **barreau magnétique placé dans le ballon**.
- **Le ballon ne doit pas être rempli au-delà des deux tiers de son volume. Il ne sera cependant pas choisi trop grand car l'augmentation du volume de rétention du montage diminue le rendement de la distillation.**

$$\text{rendement} = \frac{\text{masse expérimentale de produit pur}}{\text{masse théorique attendue de produit}} \times 100$$

La masse théorique est celle qui se déduit de l'équation chimique décrivant la réaction. Ainsi pour la réaction de Cannizzaro:



si l'on part d'une mole d'aldéhyde benzoïque, la masse théorique d'alcool est (0,5xM), M étant la masse moléculaire de l'alcool benzylique.

#### IV- RECRISTALLISATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

##### 1) Principe

Les composés solides obtenus par synthèse organique ou extraits de substances naturelles sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés. La technique habituelle de leur purification est la **recristallisation** basée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans les solvants.

La solubilité d'un solide augmente généralement avec la température; aussi, lorsqu'il est solubilisé dans un solvant chaud, sa cristallisation peut être provoquée par le refroidissement de la solution jusqu'à sursaturation. La recristallisation consiste donc à dissoudre d'abord le solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de solvants chauds, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution pour provoquer la cristallisation du solide que l'on isole par filtration.

Quant aux impuretés, trois cas peuvent se présenter:

- elles sont insolubles dans le solvant chaud, donc a fortiori dans le solvant froid: une simple filtration de la solution chaude permet de les éliminer;
- elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid: la plus grande partie reste habituellement dissoute au moment de la cristallisation du produit principal et est éliminée avec le filtrat;
- elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid: la filtration isole un produit contaminé et, dans ce cas, la recristallisation est peu efficace.

La purification est d'autant plus aisée que le taux initial d'impuretés est plus faible.

Le critère le plus général de **sélection du solvant de recristallisation** est l'existence de similitudes physicochimiques entre solvant et solide à purifier. Entre autres, leur polarité doit être voisine. Le choix s'effectue à l'aide de tests en tenant compte des exigences suivantes:

- le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le solide à purifier;
- la solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid;
- les impuretés organiques doivent être solubles dans le solvant froid: elles restent alors en solution au moment de la cristallisation. Les impuretés inorganiques, le plus souvent insolubles, sont éliminées par filtration de la solution chaude;
- la température d'ébullition du solvant doit être inférieure au point de fusion du solide à purifier: autrement, une phase huileuse risque de se former.

La partie supérieure du montage est constituée d'un raccord col de cygne, qui permet le transfert des vapeurs pures de la colonne vers le réfrigérant, ainsi que la mesure de leur température à l'aide d'un thermomètre rodé (très coûteux!).

Le réfrigérant est de type Liebig (tube intérieur droit). Comme dans tous les cas d'utilisation de réfrigérants, il convient de fixer correctement les tubes d'écoulement.

La partie terminale du montage comporte un séparateur deux voies portant 2 ballons récepteurs. Ceux-ci peuvent être refroidis dans un bain de glace si les produits distillés sont très volatils.

Le séparateur permet également de relier le montage à la trompe à eau, par l'intermédiaire d'une fiole de garde et d'un manomètre. Un robinet permet de contrôler avec précision la pression intérieure au montage.

Placer un petit barreau magnétique dans un ballon à distiller. Sa rotation rapide servira à régulariser l'ébullition. **Faire valider le choix de votre matériel (ballon, colonne à distiller) par les enseignants avant de débiter.**

Graisser légèrement les rodages pour assurer l'étanchéité du montage. Tourner le séparateur de façon à ce que l'écoulement se fasse dans un seul ballon.

#### b) Conduite de la distillation

Introduire l'alcool benzylique dans le ballon à distiller. Rincer le flacon avec un minimum d'éther. Faire tourner le barreau magnétique. Laisser ouverts les robinets d'entrée d'air et du manomètre. Ouvrir **en grand** le robinet d'alimentation de la trompe à eau. Fermer lentement le robinet d'entrée d'air et vérifier que des bulles apparaissent. Au bout de 5 à 10 minutes, l'éther est complètement chassé et le vide s'établit progressivement dans l'appareil; il doit être de l'ordre de 20 mm Hg.

**Attendre que le vide soit stable avant d'augmenter la puissance de chauffe.**

Lorsque la température en tête de colonne se stabilise (la température indiquée est fonction de la pression dans l'appareil), changer de ballon et recueillir l'alcool benzylique pur (fraction II) sur un intervalle de 5°C.

Régler la puissance de chauffage pour assurer une distillation régulière goutte à goutte (**la température du bain d'huile ne doit pas dépasser 200°C**).

Lorsqu'il n'y a plus de liquide dans le ballon, la température en tête de colonne redescend. Arrêter le chauffage, abaisser le bain d'huile, laisser refroidir sous vide afin d'éviter les risques d'implosion.

Après refroidissement, fermer le robinet du manomètre. Ouvrir très progressivement le robinet d'entrée d'air, puis fermer celui de la trompe à eau.

Peser l'alcool benzylique obtenu (fraction II) et mesurer son indice de réfraction. Calculer le rendement.

**Note:** Calcul du rendement d'une réaction conduisant à un mélange de deux produits à partir d'un seul composé de départ: pour chaque produit, l'expression du rendement est toujours:

Un solvant pur ne répond pas toujours aux critères de sélection, le solide à purifier étant trop soluble dans un solvant donné ou pas assez dans un autre. C'est pourquoi un mélange de deux solvants miscibles, l'un d'eux bon solvant du solide et l'autre mauvais, donne souvent de meilleurs résultats. Des paires de solvants de recristallisation couramment utilisées sont par exemple les mélanges: éthanol-eau, acétone-eau, acétate d'éthyle-cyclohexane, dichlorométhane-hexane,...

La nature du solvant étant déterminée, on procède à la **mise en solution**. Les recristallisations seront effectuées:

**-lorsque le solvant utilisé est inflammable -le plus souvent- avec le montage à reflux (montage I);**

**-dans un erlenmeyer posé directement sur la plaque chauffante, lorsque le solvant est l'eau.**

Attention à la fois la nature et la quantité de solvant (ou du mélange de solvants) utilisé sont des facteurs primordiaux pour réaliser une recristallisation.

Le produit est introduit soit dans un ballon soit dans un erlenmeyer en fonction du solvant choisi. Un barreau magnétique est ajouté pour régulariser l'ébullition. Le récipient est surmonté d'un réfrigérant et le mélange est chauffé jusqu'à proximité de l'ébullition. On ajoute alors graduellement du solvant jusqu'à dissolution complète du solide, en ramenant à l'ébullition après chaque addition.

Si des impuretés insolubles sont présentes dans la solution, on réalise une **filtration à chaud**. La solution étant alors saturée, une perturbation importante, comme un brusque refroidissement, par exemple, risque de provoquer la cristallisation du produit dans le filtre. Les précautions suivantes sont recommandées pour éviter la formation prématurée des cristaux:

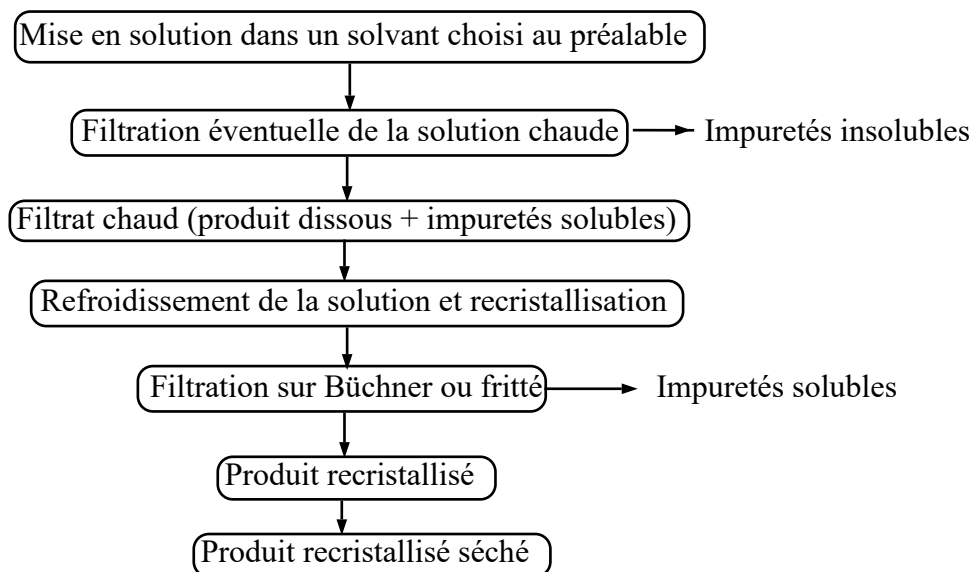
- on utilise un entonnoir à tige courte, garni d'un filtre en papier plissé ou d'un peu de coton de verre;
- on ajoute un excès de 10% de solvant; la solution chaude n'est plus alors saturée et le risque de cristallisation est donc diminué. Cet excès de solvant est éventuellement évaporé après la filtration;
- on préchauffe l'entonnoir et on garde toujours la solution à filtrer près du point d'ébullition pendant la filtration.

Si l'on refroidit cette solution saturée, la majeure partie du produit pur cristallise. La qualité des cristaux obtenus dépend pour une grande part de la **vitesse de refroidissement** de la solution, qui doit être ni trop rapide (les cristaux seraient petits et impurs), ni trop lent (les cristaux seraient trop gros et emprisonneraient des impuretés et du solvant dans le réseau cristallin). La meilleure méthode consiste à laisser le récipient refroidir lentement au contact de l'air ambiant, puis à l'immerger dans un bain réfrigérant, le plus souvent un bain eau-glace. Evidemment, la température de ce bain doit être **supérieure au point de fusion du solvant**. On ne pourra donc pas utiliser un bain eau-glace après une recristallisation dans le cyclohexane, pour lequel le point de fusion est de 6,5°C.

Il peut arriver que les cristaux ne se forment pas. La solution est alors dans un état d'équilibre instable, la **sursaturation**. Pour rompre cet équilibre et amorcer la cristallisation, on peut essayer de gratter les parois du récipient avec une tige de verre sous la surface du liquide ou bien d'ensemencer la solution froide avec un cristal de produit pur si l'on en possède.

Le produit purifié qui a cristallisé est alors isolé par **filtration sous vide** sur Büchner ou sur verre fritté. Puis, il est soigneusement séché.

**Les étapes de la recristallisation peuvent être schématisées de la façon suivante:**



On suit la purification du produit en mesurant son point de fusion. Au cours des cristallisations successives, on observe une élévation de la température de fusion. Les recristallisations doivent être poursuivies jusqu'à obtenir un point de fusion constant d'une cristallisation à la suivante.

Dans la manipulation, l'acide benzoïque brut est purifié par recristallisation dans l'eau. La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau est (en g.l<sup>-1</sup>) de 68 à 95°C, de 3 à 25°C et de 1,7 à 0°C.

### 3) Mode opératoire

Dans un premier temps, vous devrez déterminer le solvant le plus adapté pour effectuer la recristallisation de l'acide benzoïque en testant sa solubilité dans divers solvants mis à votre disposition en salle de TP. Une fois cette étape effectuée et validée par votre enseignant, vous pourrez débiter la recristallisation à proprement dite, selon le mode opératoire ci-dessous :

Dans un erlen rodé de 500 ml, introduire l'acide benzoïque brut. Ajouter le solvant de manière à ce que l'acide soit incomplètement dissous.

Placer un barreau magnétique. Adapter un réfrigérant ascendant et chauffer au reflux. L'acide benzoïque doit passer peu à peu en solution. Si, au bout de 5 minutes d'ébullition, il reste encore du solide non dissous, ou bien si le solide fondu (mais non dissous) forme une huile au fond du ballon, ajouter du solvant par petites portions. Après chaque addition d'eau, chauffer le mélange à reflux.

Lorsque la solution devient limpide, arrêter le chauffage. Laisser refroidir à température ambiante. Après une cristallisation importante, refroidir dans un bain de glace. Essorer sur Büchner.

Mesurer le point de fusion sur un échantillon préalablement séché.

Compte rendu pré-rempli à rendre en fin de séance