

TP N°I
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 eau-éthanol

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. **Isolation** : 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.

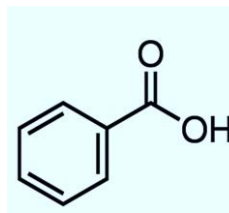


Figure I.1 : Acide Benzoïque

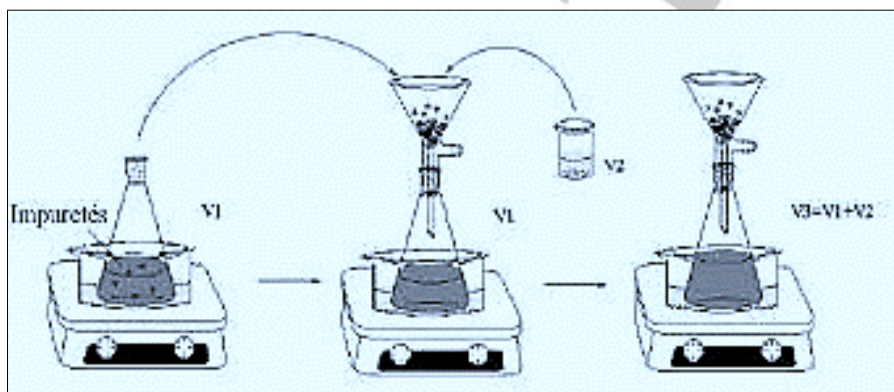


Figure I.2 : Schéma illustrant la recrystallisation.

1-La pesé avec balance analytique	Recrystallisation avec reflux	Recrystallisation avec agitation chauffante	Filtration sous -vide	Acide benzoïque (après filtration)
		Prise du point de fusion		

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.