

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ecole Nationale  
Supérieure de Biotechnologie  
*Taoufik KHAZNADAR*



المدرسة الوطنية  
العليا في البيوتكنولوجيا  
توفيق خزندار

**Polycopié de :**

# Travaux pratiques de Chimie Organique

**Filière : Biotechnologie /Cycle préparatoire :**  
**2<sup>ème</sup> année / Semestre : S4**

**Réalisé par :**

***Dr. Sara BOUSSAHA***

**Année universitaire : 2024 /2025**

# Avant-propos

Ce polycopié de travaux pratiques de chimie organique destiné aux étudiants de deuxième année du cycle préparatoire de l'École Nationale Supérieure de Biotechnologie pour le semestre 4. Ce document constitue un outil pédagogique essentiel pour le développement des compétences expérimentales indispensables à la formation en biotechnologie.

La chimie organique occupe une place fondamentale dans le domaine de la biotechnologie moderne. Les techniques expérimentales présentées dans ce polycopié permettront aux étudiants, non seulement d'illustrer et de comprendre les concepts théoriques abordés en cours, mais également d'acquérir un savoir-faire pratique crucial pour une future carrière de biotechnologiste. La maîtrise des méthodes d'extraction, de purification, de synthèse et d'analyse des molécules organiques constitue en effet le socle sur lequel reposent de nombreuses applications biotechnologiques contemporaines.

Ce polycopié a été structuré méthodiquement pour guider les étudiants à travers l'apprentissage progressif des techniques de laboratoire en chimie organique. On y trouve les consignes essentielles de sécurité et les bonnes pratiques de laboratoire, fondements indispensables pour tout travail expérimental. Les différentes techniques de synthèse, de séparation et d'analyse sont ensuite présentées de manière détaillée, suivies par cinq expériences pratiques soigneusement sélectionnées pour leur pertinence pédagogique et leur importance dans le contexte biotechnologique.

Les manipulations proposées permettent aux étudiants d'explorer différentes facettes de la chimie organique expérimentale : l'étude des propriétés des solvants et des techniques de distillation, la synthèse d'un savon, la synthèse de l'aspirine, l'extraction et l'identification de la caféine des feuilles de thé, ainsi que l'extraction et la chromatographie des colorants du paprika. Pour chaque expérience, vous trouverez un cadre théorique, un protocole détaillé, et des questions de réflexion qui aideront à développer un esprit critique et une capacité d'analyse.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Règles générales de sécurité.....</b>	<b>1</b>
1.1	Les équipements de protection individuelle (EPI).....	2
1.2	Les équipements de protection collective.....	2
1.2.1	La hotte aspirante ou la sorbonne.....	2
1.2.2	La douche.....	2
1.2.3	Le rince-œil .....	2
1.2.4	La couverture anti-feu.....	3
1.3	Les premiers soins aux victimes d'accident.....	3
1.3.1	En cas de projection cutanée.....	3
1.3.2	En cas de projection oculaire.....	3
1.4	Produits dangereux et produits toxiques.....	3
<b>2</b>	<b>La synthèse organique.....</b>	<b>4</b>
2.1	La synthèse organique.....	4
2.2	Rendement d'une synthèse.....	4
<b>3</b>	<b>Techniques de laboratoire.....</b>	<b>5</b>
3.1	La pesée.....	5
3.1.1	Principe de la technique.....	5
3.1.2	Mise en œuvre pratique.....	6
3.2	Le montage à reflux.....	7
3.3	Les méthodes de séparation.....	8
3.3.1	Séparation d'un liquide et d'un solide : la Filtration sous vide et l'essorage.....	8
3.3.1.1	Le principe.....	8
3.3.1.2	Le protocole.....	9
3.3.2	Séparation de deux liquides non miscibles : La décantation.....	10
3.3.2.1	Le principe.....	10
3.3.2.2	Protocole.....	10
3.3.3	Séparation de deux liquides miscibles ou non miscibles : la distillation.....	11
3.3.3.1	Le principe.....	12

3.3.4	Evaporation du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif.....	12
3.3.4.1	Le principe.....	12
3.3.4.2	Le protocole.....	12
3.4	Les Méthode de contrôle de pureté.....	13
3.4.1	Mesure de la température de fusion.....	13
3.4.1.1	Le protocole.....	13
3.4.2	La chromatographie sur couche mince (CCM).....	15
3.4.2.1	Le principe.....	15
3.4.2.2	Choix du support.....	16
3.4.2.3	Choix de l'éluant.....	16
3.4.2.4	Le protocole.....	16
3.4.2.4.1	Préparation de la cuve.....	16
3.4.2.4.2	Préparation de la plaque chromatographique.....	17
3.4.2.4.3	Dépôt de l'échantillon.....	17
3.4.2.4.4	Elution.....	17
3.4.2.4.5	Révélation (développement du chromatogramme).....	18
3.4.2.4.6	Rapport frontal.....	18
3.4.2.4.7	Interprétation.....	19
3.5	Les méthodes de purification.....	19
3.5.1	La recristallisation.....	19
3.5.1.1	Le principe.....	19
3.6	Méthode d'identification.....	20
3.6.1	La spectroscopie infrarouge (IR).....	20
3.6.2	Méthodes de préparation d'échantillons pour l'analyse FTIR.....	21
3.6.2.1	Technique de réflexion totale atténuée (ATR).....	21
3.6.3	Table des principales fréquences d'absorption.....	22
<b>Expérience 1 : Propriétés des solvants et techniques de distillation.....</b>		<b>24</b>
1.	Objectifs.....	24
2.	Partie théorique.....	24
2.1	Introduction aux solvants.....	24

2.1.1	Définition d'un solvant.....	24
2.1.2	Classification des solvants (polarité, solubilité, toxicité).....	24
2.1.2.1	Polarité.....	25
2.1.2.1.1	Solvants polaires protiques.....	25
2.1.2.1.2	Solvants polaires aprotiques.....	25
2.1.2.1.3	Solvants non polaires.....	25
2.1.2.2	Solubilité.....	25
2.1.2.2.1	Solvants hydrosolubles.....	25
2.1.2.2.2	Solvants liposolubles.....	25
2.1.2.3	Toxicité.....	26
2.1.2.3.1	Solvants toxiques.....	26
2.1.2.3.2	Solvants à faible toxicité.....	26
2.1.2.3.3	Solvants verts.....	26
2.2	Distillation.....	26
2.2.1	Principe de la distillation.....	26
2.2.2	Distillation simple et fractionnée.....	27
2.2.3	Influence du point d'ébullition sur la séparation des composants.....	27
3	Partie pratique.....	27
3.1	Propriété des solvants.....	27
3.1.1	Matériel.....	27
3.1.2	Protocole.....	28
3.2	La distillation.....	29
3.2.1	Distillation simple.....	29
3.2.1.1	Matériel.....	29
3.2.1.2	Protocole.....	29
3.2.2	Distillation fractionnée.....	30
3.2.2.1	Matériel.....	30
3.2.2.2	Protocole.....	30
4.	Questions.....	32
Expérience 2 : Synthèse d'un savon.....		33
1.	Objectifs.....	33

2.	Introduction.....	33
3.	Partie théorique.....	33
3.1.	Propriétés des savons.....	33
3.2.	Action nettoyante d'un savon.....	35
3.3.	Mécanisme de la réaction.....	35
4.	Partie pratique.....	36
4.1.	Produits et matériels utilisés.....	36
4.2.	Mode opératoire.....	36
4.2.1.	Préparation de la solution de soude.....	36
4.2.2.	Relargage du Savon.....	37
4.2.3.	Filtration et lavage.....	37
4.2.4.	Essais sur les propriétés des savons.....	38
4.2.4.1.	Contrôle de pureté.....	38
5.	Questions.....	38
Expérience 3 : Synthèse de l'aspirine.....		39
1.	Objectifs.....	39
2.	Introduction.....	39
3.	Partie théorique.....	39
3.1.	Mécanisme de la réaction.....	39
4.	Partie pratique.....	40
4.1.	Données physicochimiques.....	40
4.2.	Mode opératoire.....	40
4.2.1.	Recristallisation.....	41
5.	Questions.....	43
Expérience 4 : Extraction et identification de la caféine des feuilles de thé.....		44
1.	Objectifs.....	44
2.	Introduction.....	44
3.	Partie théorique.....	45
3.1.	Principe.....	45
4.	Partie pratique.....	45
4.1	Données physicochimiques.....	45

4.2.	Mode opératoire.....	46
4.2.1.	1 ère Étape extraction liquide -solide (eau chaude - feuilles de thé).....	46
4.2.2.	2 -ème Étape extraction liquide-liquide (eau froide - dichlorométhane).....	46
5.	Questions.....	48
<b>Expérience 5 : Extraction et chromatographie des colorants du paprika.....</b>		<b>49</b>
1.	Objectifs.....	49
2.	Introduction.....	49
3.	Partie théorique.....	50
3.1.	Principe.....	51
4.	Partie pratique.....	51
4.1.	Produits et matériels utilisés.....	51
4.1.1	Séparation des différents pigments colorés du paprika par CCM.....	52
4.1.2.	Chromatographie sur colonne : Séparation.....	53
5.	Questions.....	54
<b>Références Bibliographiques.....</b>		<b>56</b>

# *Recommandations essentielles pour la sécurité au laboratoire*

*L'homme et sa sécurité doivent constituer la première préoccupation  
de toute aventure technologique"*

*Albert EINSTEIN*

## 1 Règles générales de sécurité

---

La sécurité en laboratoire est une préoccupation constante et primordiale. Il est impératif de garder à l'esprit les risques potentiels, notamment l'inflammabilité de nombreux composés organiques, les vapeurs irritantes ou toxiques que certains peuvent dégager, et la possibilité de réactions violentes. Le simple fait d'entrer dans un laboratoire de chimie impose le respect strict de certaines règles :

- Ne pas fumer., ne pas manger ou boire, ne pas mâcher de chewing-gum.
- Ne pas encombrer la paillasse avec classeurs, trousse, etc.
- Les cheveux longs attachés.
- Ne pas porter de lentilles de contact (risque d'attaque par les solvants volatils).
- Ne pas faire des essais de manipulation sans avertir l'enseignant.
- Ne pas goûter ou sentir les produits chimiques.
- Manipuler debout.
- Un pantalon couvrant les jambes et des chaussures plates fermées pour minimiser les zones de peau exposées en cas de projections.
- Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.
- Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les propipettes.
- Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer.
- Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
- Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.
- Il faut de plus se laver les mains régulièrement pendant un T.P. et systématiquement avant de sortir, temporairement ou définitivement, du laboratoire
- L'élimination des produits chimiques doit être soigneusement planifiée. En général, de petites quantités de substances solubles dans l'eau et peu toxiques (solutions diluées de sels non-toxiques, d'acides ou de bases, cétones ou alcools à chaîne courte) peuvent être éliminées par l'égout de l'évier, en diluant : en faisant circuler l'eau.
- Aucun produit organique, aucun métal lourd, aucun solide ne doivent être jetés à l'évier ; ils seront collectés dans des flacons adéquats et correctement étiquetés.

- Le pH des solutions acido-basiques sera rectifié entre 6-8 avant de les jeter.
- Ne jamais mélanger des déchets incompatibles (c.à.d. qui provoquent des réactions exothermiques violentes). Chaque fois que c'est possible, réserver un récipient à un déchet individuel.

## **1.1 Les équipements de protection individuelle (EPI)**

S'ajoutent aux règles vestimentaires de base le port d'équipements de protection individuelle :

- Des lunettes de sécurité ou des sur-lunettes placées sur les yeux à tout moment.
- Une blouse en coton qui doit être boutonnée et avoir des manches longues.
- Des gants à utiliser à bon escient.

## **1.2 Les équipements de protection collective**

### **1.2.1 La hotte aspirante ou la sorbonne**

Les produits nocifs ou toxiques par inhalation doivent être manipulés sous hotte aspirante. Plusieurs consignes doivent alors être respectées :

- Enclencher l'aspiration.
- Manipuler avec la vitre le plus bas possible : seuls les avant-bras sont introduits dessous. Il est cependant important de garder une posture aussi confortable que possible pour manipuler.
- Ne jamais mettre la tête sous la hotte.
- Ne pas manipuler trop près du bord de la paillasse.
- Éviter que la paillasse de la hotte ne soit trop encombrée.

### **1.2.2 La douche**

Elle se trouve généralement à l'entrée de la salle et doit être utilisée en cas de brûlure ou de projection chimique étendue.

### **1.2.3 Le rince-œil**

Il doit être systématiquement utilisé en cas de projection oculaire.

#### **1.2.4 La couverture anti-feu**

Elle permet d'étouffer le feu sur une personne. Pour cela, il faut empêcher la personne de courir, la plaquer au sol et étouffer les flammes avec la couverture en protégeant ses propres mains. Ne pas utiliser d'extincteur directement sur une personne.

### **1.3 Les premiers soins aux victimes d'accident**

#### **1.3.1 En cas de projection cutanée**

- Rincer la peau longuement et abondamment à l'eau claire jusqu'à ce que le produit soit éliminé.
- Attention, ne pas chercher à neutraliser les produits acides ou basiques.

#### **1.3.2 En cas de projection oculaire :**

- Rincer immédiatement et abondamment à l'eau froide.
- Consulter systématiquement un ophtalmologue.

### **1.4 Produits dangereux et produits toxiques**

Les pictogrammes de danger sont des symboles normalisés utilisés pour signaler les risques associés aux produits chimiques. Ils permettent d'identifier rapidement les dangers pour la santé, l'environnement ou les propriétés physiques des substances. Ces symboles sont encadrés de rouge, avec un fond blanc et des dessins noirs, pour garantir une visibilité optimale. Voici les 9 pictogrammes et leurs significations (Figure 1) :

## LES 9 PICTOGRAMMES DE DANGER



Figure 1 : Les 9 pictogrammes de danger

<https://www.mutuelle-mbtp.com/zoom-prevention-btp-risques-chimiques/>

## 2 La synthèse organique

---

### 2.1 La synthèse organique

La réaction de synthèse elle-même se fait souvent dans un solvant (pour mettre les réactifs en contact) et à l'aide d'un montage de chauffage à reflux pour chauffer le milieu réactionnel. A l'issue de cette synthèse, on obtient souvent un mélange de produit. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des techniques permettant **de séparer et d'extraire** le produit désiré du mélange réactionnel.

Il faut ensuite s'assurer que le produit final est bien le produit recherché. Il faudra donc connaître les méthodes permettant d'identifier un produit et d'en contrôler la pureté.

Si le produit n'est pas pur, on pourra procéder à une purification. Une fois le produit pur obtenu, on en détermine la quantité de matière pour évaluer le rendement de la synthèse.

### 2.2 Rendement d'une synthèse

Le rendement d'une synthèse est le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement et la quantité de matière théoriquement attendue.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} \times 100$$

Le rendement est inférieur à 100%, car il peut y avoir des réactions secondaires, qui consomment inutilement les réactifs et il peut y avoir des pertes dans chaque étape de la manipulation (lors de la séparation, la purification, le séchage...).

## 3 Techniques de laboratoire

---

### 3.1 La pesée

Mesurer la masse d'une espèce chimique est une opération courante (appelée pesée). Pour cela, on utilise au laboratoire une balance électronique.

#### 3.1.1 Principe de la technique

**Les balances électroniques** fonctionnent généralement grâce à un dispositif de mesure de force : la force de rappel exercée par le plateau est proportionnelle à la masse de l'objet déposé sur celui-ci. Il existe deux types principaux de balances électroniques (Figure 2).

**Les balances de pesée grossière** : elles sont utilisées pour peser des objets dont la masse n'a pas à être connue très précisément :

- Réactif en large excès ;
- Silice pour réaliser une chromatographie sur colonne...

Leur précision est de l'ordre de 0,01 à 1 g.

**Les balances de précision** : elles possèdent une sensibilité importante et permettent donc de peser des objets dont la masse doit être connue le plus précisément possible :

- Réactifs en défaut pour une synthèse organique ;

Leur précision est généralement de l'ordre de 0,1 mg et les plus performantes peuvent atteindre 1 µg



**Figure 2 :** À gauche : balance de pesée grossière. À droite : balance de précision

### 3.1.2 Mise en œuvre pratique

L'opération de pesée doit être menée comme suit :

**Étape1 :** S'assurer que la balance est à niveau à l'aide du niveau à bulle (Figure 3).



**Figure 3 :** Exemple de niveau à bulle sur des balances de précision

. [A.-S. Bernard et al., \(2014\). Techniques expérimentales en chimie](#)

**Étape 2 :** Nettoyer le plateau si besoin à l'aide d'un pinceau.

**Étape 3 :** Fermer les portes (latérales et supérieure), attendre la stabilisation de la valeur et faire la tare.

**Étape 4 :** Poser la coupelle sur le plateau, fermer les portes, attendre la stabilisation et faire la tare.

**Étape 5 :** Peser la masse souhaitée.

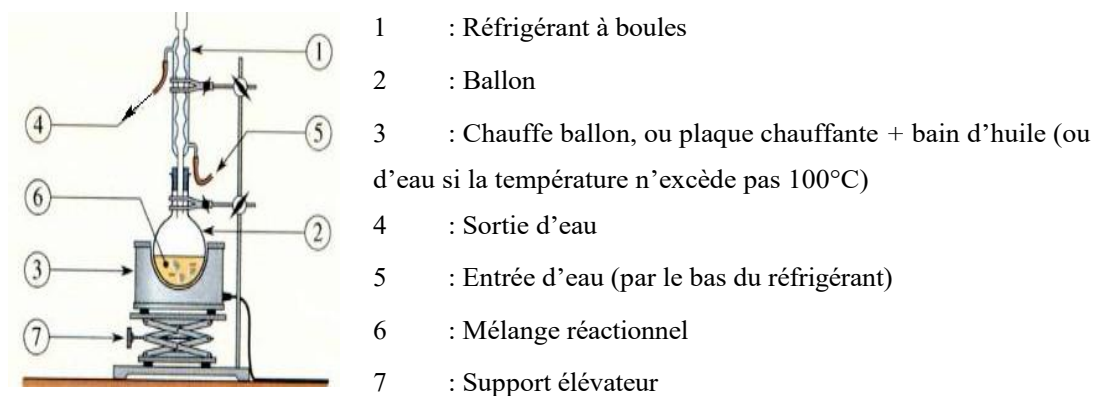
**Étape 6 :** Lorsque la masse souhaitée est atteinte, refermer les portes et lire la valeur après stabilisation.

**Étape 7 :** Récupérer la coupelle, nettoyer la balance et remettre à zéro.

### 3.2 Le montage à reflux

Cette technique est utilisée pour **accélérer** (ou permettre) une réaction trop lente à température ambiante.

La température est un facteur cinétique : augmenter la température permet d'accélérer la réaction. (En outre, le chauffage permet généralement d'augmenter la solubilité des réactifs dans le solvant.) Néanmoins, si les réactifs ou les produits sont volatils, ils risquent de s'évaporer. En adaptant un réfrigérant au-dessus du système de chauffage, les vapeurs se recondensent et retombent dans le ballon. **Le système de reflux permet donc de ne perdre ni réactifs ni produits** (Figure 4).



**Figure 4 :** Montage à reflux

[https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf)

#### Conseils :

- Allumer la circulation d'eau avant la mise en route du chauffage pour vérifier l'absence de fuites.
- Lors du chauffage à reflux, il faut agiter le milieu réactionnel. Si le chauffe-ballon possède un dispositif d'agitation magnétique, on placera un aimant (appelé turbulent) dans le

ballon. Si non, on dépose souvent quelques grains de pierre ponce (ou des billes de verre) pour réguler l'ébullition.

- Ne jamais boucher le réfrigérant en haut : cela provoquerait une élévation de pression, voire une explosion.

#### ***Questions pratiques :***

- Pourquoi l'eau froide arrive-t-elle par le bas dans le réfrigérant ?

*Ceci permet de remplir totalement le réfrigérant, et d'apporter l'eau froide à l'endroit où les vapeurs sont les plus chaudes.*

- Que veut dire « chauffer au reflux du solvant pendant 10 minutes » ?

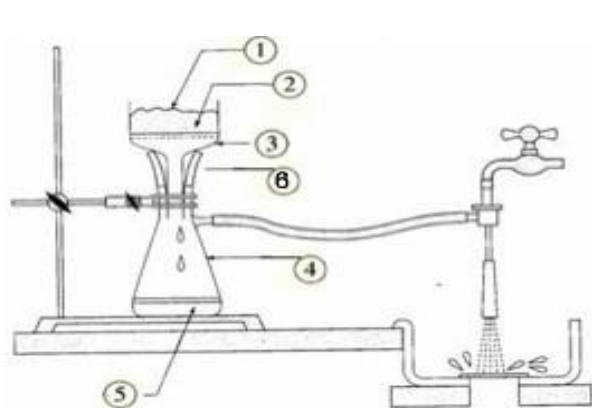
*Si dans un protocole apparaît cette phrase, il faut compter les 10 minutes à partir du moment où le solvant est au reflux, et non dès que le chauffage est mis en marche.*

### **3.3 Les méthodes de séparation**

#### **3.3.1 Séparation d'un liquide et d'un solide : la Filtration sous vide et l'essorage**

##### ***3.3.1.1 Le principe***

Pour cela, on réalise une filtration. Pour que celle-ci soit plus rapide et plus efficace, le liquide est souvent aspiré à l'aide d'une trompe à eau ou d'une pompe : on parle alors de filtration sous vide ou filtration sur Büchner. Si on cherche à récupérer le solide, cette opération est appelée essorage du solide. Si c'est le liquide qui doit être récupéré, on parle de filtration (Figure 5).



- 1 : Solide
- 2 : Papier filtre
- 3 : Entonnoir Büchner
- 4 : Fiole à vide
- 5 : Filtrat
- 6 : Cône en caoutchouc qui assure l'étanchéité de la jonction

**Figure 5 : Montage de filtration sous vide**

[https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf)

### 3.3.1.2 Le protocole

- La fiole à vide doit être fixée au bâti de la paillasse à l'aide d'une pince trois-doigts.
- Humidifier le papier filtre avec le solvant de la réaction. Ajouter le mélange à filtrer dans le Büchner puis ouvrir le robinet de la trompe à eau. Si on cherche à récupérer le solide (essorage), rincer le ballon avec du solvant de façon à bien récupérer tout le solide.
- Lorsque tout le liquide est passé dans la fiole à vide, casser le vide en décollant le Büchner de la fiole, puis fermer le robinet de la trompe à eau. On peut ensuite récupérer le solide (ou le liquide, selon la phase qui nous intéresse).

### Comment débarrasser le solide isolé de quelques impuretés ? Le lavage

Pour améliorer la séparation et obtenir un solide plus pur, on peut réaliser un lavage. Pour cela, on utilise un solvant dans lequel le solide n'est pas soluble. Après un premier essorage, on casse le vide, puis on ajoute le solvant de lavage (bien froid de préférence, pour minimiser la solubilité du produit). On triture le solide à l'aide d'un agitateur en verre (sans gratter le papier filtre) puis on refait le vide. On peut répéter l'opération plusieurs fois. Cette étape permet d'éliminer certaines impuretés emprisonnées dans le solide.

- Une fois le solide essoré, il est encore humide : dans une coupelle, on peut le placer entre deux papiers filtre et le presser à l'aide d'un tapon.

### 3.3.2 Séparation de deux liquides non miscibles : La décantation

#### 3.3.2.1 Le principe

Au cours d'une synthèse, on peut avoir à **séparer deux phases liquides** non miscibles, en général une phase organique et une phase aqueuse.

Les deux phases n'ayant pas la même densité, il est possible de les séparer par décantation à l'aide d'une **ampoule à décanter** (Figure 6). Les phases se placent de bas en haut par ordre décroissant de densité.

#### 3.3.2.2 Protocole

- Vérifier que le robinet est fermé. Placer un bécher sous l'ampoule à décanter.
- Mettre le mélange dans l'ampoule. Fermer l'ampoule à l'aide d'un bouchon. Retourner l'ampoule et placer l'ouverture vers le fond de la paillasse (jamais vers quelqu'un !). Ouvrir le robinet pour dégazer.
- Refermer le robinet et agiter vigoureusement l'ampoule. Dégazer de nouveau vers un endroit dégagé.
- Répéter l'opération tant que du gaz s'échappe lors du dégazage.
- Placer ensuite l'ampoule sur l'anneau, enlever le bouchon et attendre la séparation des phases.
- On peut ensuite récupérer la phase voulue à l'aide du robinet.



Figure 6 : Ampoule à décanter

**Comment éliminer l'eau qui resterait dans la phase organique ? Le séchage**

Si la phase d'intérêt est la phase organique, et qu'on a éliminé la phase aqueuse, on procède après la séparation au séchage de la phase organique afin d'éliminer les dernières traces d'eau. Pour se faire, on utilise du sulfate de magnésium anhydre  $\text{MgSO}_4$ . Il s'agit d'un solide très hydrophile. Lorsque cette poudre est versée sur une phase organique humide, elle capte l'eau et s'agglomère :

**Manipulation** : Commencer par mettre une ou deux spatules de  $\text{MgSO}_4$  et agiter à l'aide d'une baguette de verre ; si tout le sulfate de magnésium est coagulé au fond, en ajouter puis agiter à nouveau. Répéter l'opération jusqu'à ce que le sulfate de magnésium ne s'agglomère plus et forme des cristaux fins.

Agiter quelques minutes à l'aide d'un agitateur magnétique.

Éliminer le solide par filtration simple (à l'aide d'un entonnoir et d'un filtre plissé (Figure 7)).

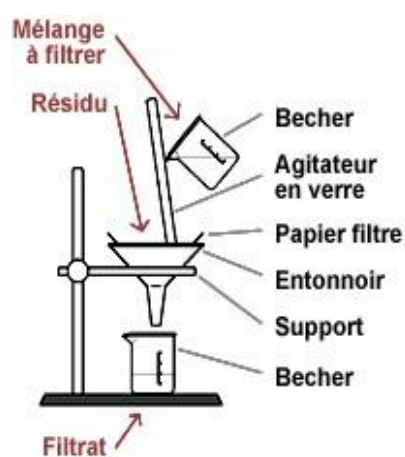


Figure 7 : Montage de filtration simple

[https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf)

### 3.3.3 Séparation de deux liquides miscibles ou non miscibles : la distillation

La distillation permet de séparer deux liquides miscibles. Elle peut être utilisée :

- Au cours ou à l'issue d'une synthèse pour récupérer le produit.
- Afin d'extraire un composé d'une substance naturelle.
- Afin de déplacer un équilibre dans le sens de formation du produit en l'éliminant au fur et à mesure du milieu réactionnel.

#### 3.3.3.1 Le principe

Les liquides à séparer n'ont pas la même température d'ébullition. Le composé le plus volatil se vaporisera plus facilement et composera la majeure partie des vapeurs. Il est ainsi possible de créer une phase gazeuse ayant une composition différente du mélange initial. Par condensation de ces vapeurs, un liquide appelé distillat peut être récupéré avec une concentration élevée en composé le plus volatil (attention, ce composé n'est pas pur en général). Le ballon s'enrichit en composé le moins volatil (voir expérience 1).

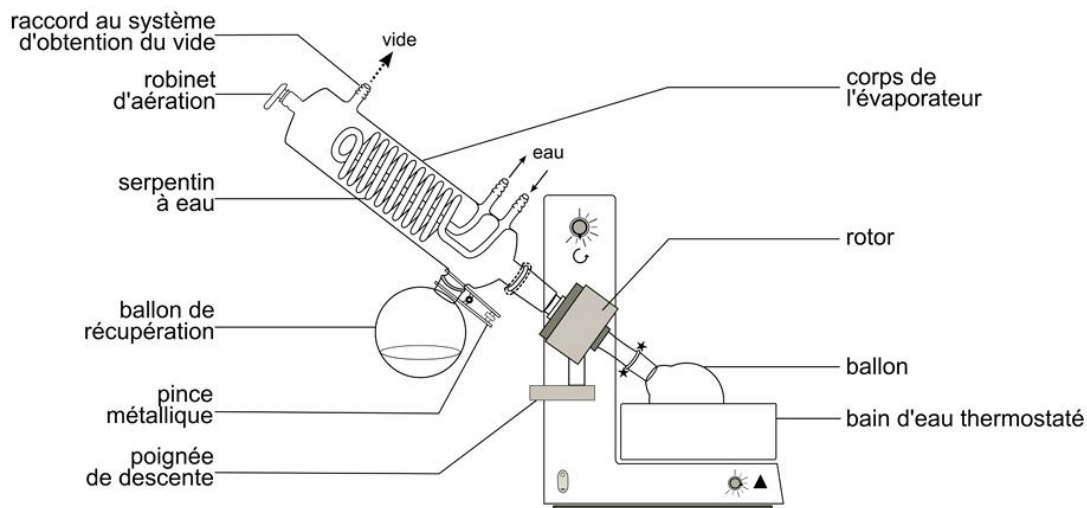
### **3.3.4 Evaporation du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif**

#### **3.3.4.1 Le principe**

L'évaporateur rotatif permet de réaliser une **distillation rapide et efficace du solvant**, sans exposer les molécules synthétisées à un chauffage trop important grâce à une diminution de la pression. En effet, plus la pression diminue, plus la température d'ébullition du solvant diminue (Figure 8).

#### **3.3.4.2 Le protocole**

- Faire circuler l'eau dans le réfrigérant.
- Préchauffer le bain-marie.
- Fixer le ballon contenant le solvant au conduit de vapeur à l'aide d'un clip adapté.
- Déclencher le système d'obtention du vide.
- Mettre le ballon en rotation.
- Descendre le ballon pour le mettre en contact avec l'eau du bain-marie.
- Fermer doucement le robinet de mise sous vide pour mettre progressivement l'ensemble de l'appareil sous pression réduite.



**Figure 8 : Evaporateur rotatif**

A.-S. Bernard et al., (2014). *Techniques expérimentales en chimie*

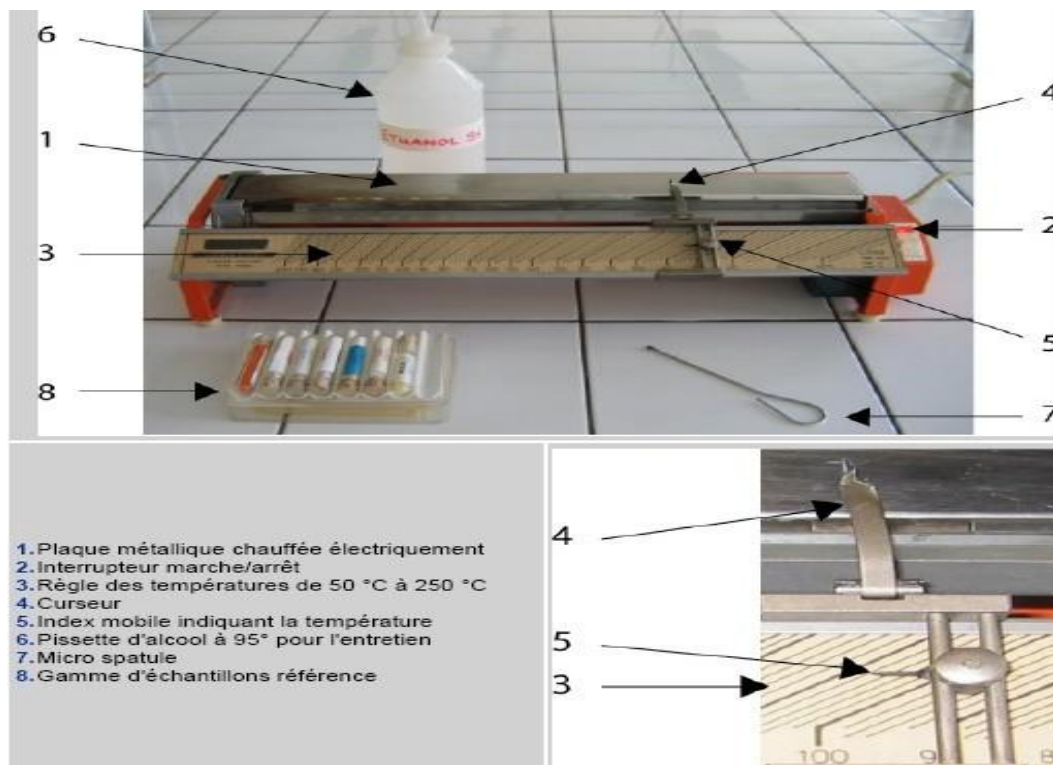
### 3.4 Les Méthode de contrôle de pureté

#### 3.4.1 Mesure de la température de fusion

La température de fusion est une grandeur caractéristique d'un corps pur. Vérifier la température de fusion du produit d'une synthèse et la comparer aux données de la littérature permet de vérifier la pureté d'un produit : si la température ne correspond pas (est plus basse en général), le produit n'est pas pur. Si la température correspond (à plus ou moins  $1^{\circ}\text{C}$ , l'incertitude du banc étant un général de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ), on ne peut pas conclure de manière catégorique mais le produit peut être pur (il faut compléter la caractérisation par d'autres méthodes).

##### 3.4.1.1 Le protocole

On utilise un banc Kofler : il s'agit d'un banc en métal qui présente un gradient de température d'un bout à l'autre du banc (Figure 9).



**Figure 9 : Banc Kofler**

[https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ci6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ci6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf)

Étalonner le banc à l'aide du produit de référence dont la température de fusion est la plus proche du produit à tester. Pour cela :

- Placer sur le banc une pointe de spatule du produit étalon une dizaine de degré en dessous de sa température de fusion.
- Déplacer les grains de solide lentement vers la partie plus chaude.
- Une fois que la fusion commence, continuer à pousser le solide de façon à obtenir une moitié du composé à l'état liquide et l'autre toujours à l'état solide.
- Repérer la limite de fusion à l'aide du curseur rabattable.
- Déplacer l'index mobile de sorte à amener son extrémité sur la valeur de température de fusion du solide étalon.
- Nettoyer le banc, en poussant le reste de solide étalon avec un morceau de coton sec perpendiculairement au banc.
- Placer ensuite sur le banc une pointe de spatule du produit à tester du côté des basses températures (ne pas en mettre trop). A l'aide de la spatule, pousser doucement l'échantillon vers les hautes températures jusqu'à voir fondre les premiers cristaux.
- Lire alors la température de fusion en plaçant le curseur à la limite entre le solide et les cristaux fondus.

-Nettoyer le banc à l'aide d'un coton imbibé d'alcool.

### **Qu'indique une température de fusion différente de la température tabulée ?**

- ✓ *Si la température de fusion observée est plus basse que la température tabulée, cela est généralement dû à la présence d'impuretés. Il faut alors procéder à une purification du solide, par exemple par recristallisation.*
- ✓ *Si la température de fusion observée est plus haute que la température tabulée, cela est généralement dû à la présence de solvants (de l'eau par exemple). Ce solvant s'évapore sur le banc, en consommant de l'énergie, et retarde la fusion du produit. Pour se débarrasser de ce solvant, il faut sécher plus longtemps le produit en le remplaçant à l'étuve.*

### **3.4.2 La chromatographie sur couche mince (CCM)**

A la fin d'une synthèse, on peut réaliser une CCM pour vérifier la pureté d'un produit (solide ou liquide) et l'identifier. Le rapport frontal d'un composé dans un éluant donné est une grandeur caractéristique. Mesurer un rapport frontal permet donc de s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence. De plus, lorsque l'éluant est bien choisi, on peut séparer les constituants d'un mélange. En testant un produit, on peut ainsi s'assurer de sa pureté ou au contraire identifier les différents composés présents.

#### **3.4.2.1 Le principe**

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une chromatographie d'adsorption. L'adsorption est due à la formation de liaisons entre les molécules de l'espèce chimique étudiée et la phase stationnaire.

- La phase stationnaire est un solide, généralement de la silice ou de l'alumine, étalé en couche mince sur une plaque en matière plastique ou en aluminium.
- La phase mobile, ou éluant, est un liquide qui monte par capillarité, entraînant les composés déposés au bas de la plaque.

La séparation est basée sur la différence de vitesse de déplacement des espèces. Cette vitesse dépend de la capacité d'adsorption de l'espèce par la phase stationnaire et de la force d'entraînement de cette espèce par l'éluant.

#### **3.4.2.2 *Choix du support***

Il existe trois supports principaux : la silice, l'alumine et la cellulose qui sont généralement montés sur une plaque d'aluminium. Certaines plaques ont un colorant incolore en lumière normale mais vert sous UV. Le choix du support peut différer d'une chromatographie à l'autre : la silice est le support le plus utilisé et conseillé pour débiter en CCM. L'alumine est généralement utilisée pour les composés à caractère basique. Et la cellulose est privilégiée lorsqu'il s'agit de composés fortement polaires (comme le sucre ou les acides aminés).

#### **3.4.2.3 *Choix de l'éluant***

Le choix de l'éluant est également important. En effet, lorsque la goutte contient des espèces polaires, et que l'éluant est polaire, celui-ci fera migrer ces espèces beaucoup plus facilement. Ci-dessous la liste par ordre croissant de quelques solvants selon leur polarité :

- Le cyclohexane
- Le benzène
- Le toluène
- Le dichlorométhane
- L'acétate d'éthyle
- L'acétone
- L'éthanol
- Le méthanol
- L'eau
- L'acide acétique

#### **3.4.2.4 *Le protocole***

##### **3.4.2.4.1 *Préparation de la cuve***

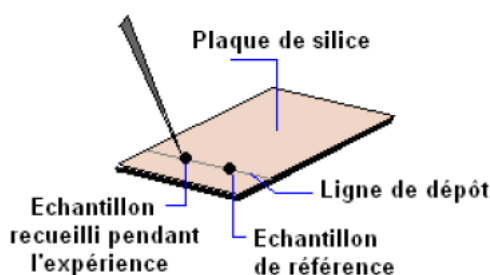
L'atmosphère de la cuve doit être saturée en vapeur d'éluant. Ceci impose d'avoir une cuve bien fermée et préparée à l'avance. Sous la hotte, verser l'éluant dans un bécher sec de 100 ml, sur une hauteur de 1/2 cm. Recouvrir la cuve avec une boîte de pétri.

#### 3.4.2.4.2 Préparation de la plaque chromatographique

- Prendre une plaque d'aluminium recouverte de silice. Ne pas toucher avec les doigts.
- Découper avec un cutter, une plaque de (5 cm x 3 cm).
- Tracer au crayon sans appuyer, une ligne à 1 cm du bord inférieur de la plaque.
- Marquer légèrement au crayon sur cette ligne (ligne de dépôt), le (ou les) emplacement(s) où l'on déposera les solutions à analyser. Les emplacements doivent être distants d'environ 1 cm, et à 1 cm des bords de la plaque.

#### 3.4.2.4.3 Dépôt de l'échantillon

A l'aide d'une pipette pasteur, d'un tube capillaire ou d'un cure dent, prélever une petite goutte, la déposer à l'emplacement marqué. Si la solution est trop diluée, faire plusieurs dépôts au même emplacement, en laissant sécher entre chaque dépôt (Figure 10).



**Figure 10 :** Dépôt de l'échantillon

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

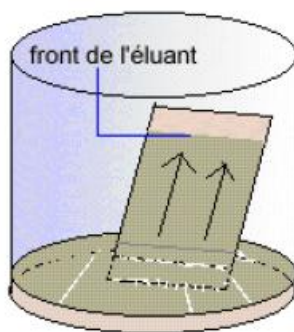
#### 3.4.2.4.4 Elution

Lorsque les dépôts sont secs, introduire la plaque verticalement dans la cuve (la ligne de dépôt ne doit pas tremper dans l'éluant) et refermer à l'aide de la boîte à pétri (Figure 11).

Au cours de l'élution, l'éluant migre sur la plaque en imprégnant la silice.

Retirer la plaque de la cuve avec des pinces, lorsque le front du solvant est à 1 cm du bord supérieur de la plaque.

Repérer le front du solvant au crayon. Laisser l'éluant s'évaporer sous la hotte.



**Figure 11** : Elution de la plaque

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

#### 3.4.2.4.5 Révélation (développement du chromatogramme)

Si les taches sont colorées, le résultat est visible. Sinon il faut révéler la plaque à l'aide d'une des méthodes suivantes.

- **A la lampe UV** : les plaques utilisées sont en général recouvertes d'une substance fluorescente : placée sous une lampe UV, la plaque émet une lumière verte. Si les composés déposés sur la plaque absorbent le rayonnement UV, les dépôts apparaîtront sous la lampe UV sous forme de taches sombres (car les composés déposés empêchent la plaque de fluorescer). Cette méthode pourra être utilisée pour les composés qui absorbent dans l'UV, par exemple ceux qui possèdent des doubles liaisons conjuguées (par exemple les dérivés du benzène).

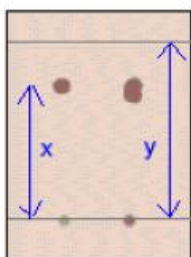
Entourer les tâches sous la lampe UV en protégeant vos yeux à l'aide de lunettes adaptées.

- **Avec un révélateur chimique** : le diiode est souvent utilisé pour la révélation de composés organiques car il forme avec ces composés des complexes bruns. Pour cela, placer la plaque dans une cuve contenant des cristaux de diiode. Des taches brunes apparaissent aux endroits où le diiode réagit avec les dépôts.

#### 3.4.2.4.6 Rapport frontal

On appelle rapport frontal  $R_f$  d'une espèce chimique, le rapport entre la distance  $x$  parcourue par l'espèce et la distance  $y$  parcourue par l'éluant pendant le même temps (Figure 12).  $R_f$  dépend de la nature du produit, de l'éluant et de la phase fixe.

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par la substance}}{\text{distance parcourue par l'éluant}} = \frac{x}{y}$$



**Figure 12** : Calcul de Rapport frontal

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

#### 3.4.2.4.7 Interprétation

- S'il s'agit d'un produit formé en TP, conclure sur la pureté du produit : si plusieurs taches apparaissent, le produit n'est pas pur.
- Comparer les rapports frontaux (produit synthétisé, réactifs, références) et conclure quant à la composition du produit analysé.

### 3.5 Les méthodes de purification

#### 3.5.1 La recristallisation

-Si à l'issue d'une synthèse le solide obtenu n'est pas pur, on peut le purifier par **recristallisation**.

##### 3.5.1.1 Le principe

Une recristallisation consiste à solubiliser à chaud un composé solide impur dans un minimum de solvant. On choisit un solvant dans lequel :

- Le produit à purifier est insoluble dans le solvant à froid, mais soluble dans le solvant à chaud.
- Les impuretés sont solubles à froid dans le solvant.

En solubilisant l'échantillon à chaud, le produit à purifier et les impuretés passent en

solution. On refroidit ensuite le solvant : le composé à purifier, non soluble à froid, recrystallise alors que les impuretés restent en solution : le produit a été purifié.

Un essorage permet enfin d'éliminer le solvant (avec les impuretés) et d'isoler le solide purifié.

Que faire si le solide ne précipite pas ?

- *On peut abaisser la solubilité du solide en plongeant le ballon dans un bain de glace*
- *On peut ajouter un deuxième solvant, appelé co-solvant, dans lequel le produit pur est peu soluble.*
- *Parfois un blocage cinétique empêche la recrystallisation du solide. On peut alors amorcer cette recrystallisation en grattant le fond du ballon à l'aide d'une baguette de verre.*
- *Si trop de solvant a été ajouté, la recrystallisation n'a pas lieu. Il est alors nécessaire d'éliminer tout le solvant à l'évaporateur rotatif et de recommencer le protocole.*

Pourquoi laisser le bécher refroidir lentement ?

- *Si le solide cristallise trop vite, il va piéger une grande partie des impuretés, rendant la purification peu efficace. Il n'est donc pas recommandé de mettre le bécher directement dans un bain de glace.*

### **3.6 Méthode d'identification**

#### **3.6.1 La spectroscopie infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet d'analyser des solides, des liquides ou des gaz. Dans l'industrie, elle est appliquée pour effectuer les contrôles de qualité dans l'agroalimentaire ou pour la recherche des polluants dans l'atmosphère. On l'utilise également pour identifier des espèces chimiques synthétisées au laboratoire.

L'IRAffinity fonctionne selon le principe de la spectroscopie FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier), qui diffère des méthodes spectroscopiques conventionnelles. Contrairement aux spectromètres à dispersion qui mesurent l'intensité dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné, le système FTIR collecte simultanément les données spectrales sur un large spectre. Cette approche offre une rapidité d'analyse et une sensibilité supérieure.

Une caractéristique particulièrement remarquable de l'IRAffinity est son système de déshumidification automatique. L'instrument intègre un interféromètre totalement étanche avec un système desséchant unique appelé ROSAL, qui maintient l'optique du spectromètre à l'abri de

l'humidité même lorsque l'appareil est éteint. Cette innovation représente une avancée significative par rapport aux appareils FTIR conventionnels, faisant de l'IRAffinity "le premier FTIR ne nécessitant aucune maintenance".

### 3.6.2 Méthodes de préparation d'échantillons pour l'analyse FTIR

#### 3.6.2.1 Technique de réflexion totale atténuée (ATR)

La méthode ATR est particulièrement appréciée pour sa simplicité :

- L'échantillon est directement déposé sur le cristal de réflexion de l'accessoire ATR sans préparation préalable.
- Cette technique convient parfaitement à l'analyse des échantillons solides et liquides.
- Contrairement à l'analyse en transmission, le trajet optique de mesure est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon, ce qui signifie que le spectre infrarouge sera essentiellement le même pour un échantillon d'une épaisseur de 100 microns ou de 100 mm.
- L'ATR est basée sur le principe de la réflexion interne où le trajet optique dépend de la profondeur de pénétration de l'énergie infrarouge dans l'échantillon.

L'interprétation d'un spectre infrarouge repose sur l'identification des bandes d'absorption caractéristiques correspondant aux différents groupes chimiques présents dans la molécule analysée. Pour qu'une vibration moléculaire soit active en IR, elle doit entraîner une variation du moment dipolaire de la molécule.

Le spectre infrarouge se divise en quatre régions principales :

- Région des liaisons X-H ( $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ ) : vibrations d'élongation O-H, N-H et C-H
- Région des triples liaisons ( $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ ) : vibrations  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  et  $\text{N}\equiv\text{N}$
- Région des doubles liaisons ( $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) : vibrations  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}=\text{N}$
- Région des empreintes digitales ( $1500-400\text{ cm}^{-1}$ ) : vibrations complexes spécifiques à chaque molécule

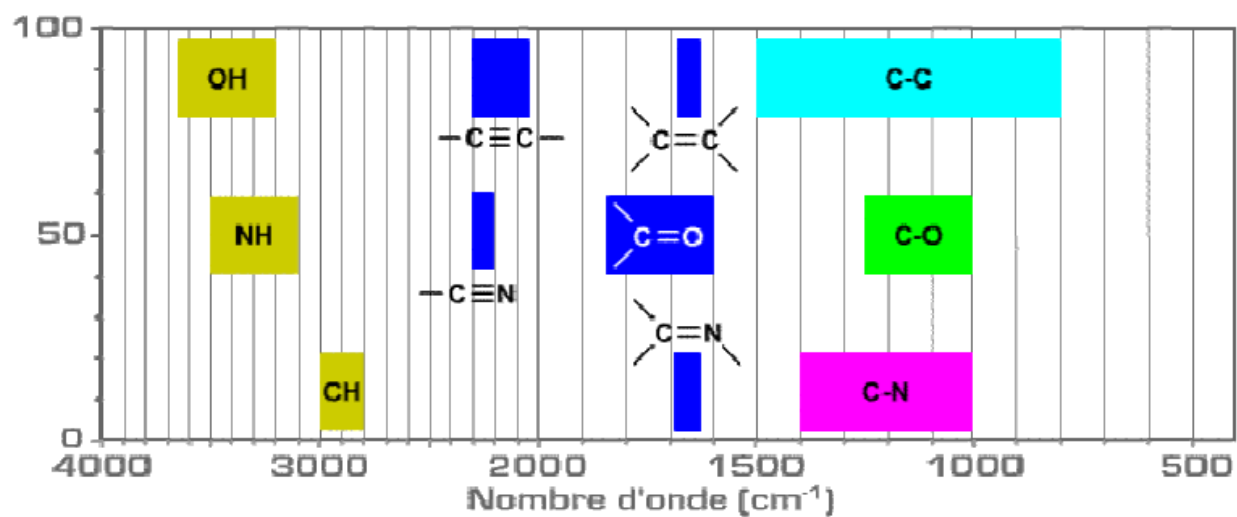
Plusieurs facteurs influencent les bandes d'absorption : la conjugaison (abaisse la fréquence), les liaisons hydrogène (élargissent les bandes), la tension de cycle (augmente la fréquence) et l'électronégativité des atomes adjacents, l'hybridation et la géométrie....

### 3.6.3 Table des principales fréquences d'absorption

Vous trouverez ci-dessous deux tableaux conçus pour faciliter l'analyse de vos spectres infrarouges (IR) (Tableau 1) :

**Tableau 1** : Table de données spectroscopiques – Spectres IR (<https://plusdebonnesnotes.com/wp-content/uploads/2019/04/spectroscopie-ir-nomenclature.pdf>)

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.			
Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.			
Liaison	Nature	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire: 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3100-3500	m
imine			
N-H amide -NH <sub>2</sub> 2 bandes -NHR. 1 bande	Valence	3100-3500	F
C-H digonal (sp)	Valence	3300-3310	m ou f
C-H trigonal (sp <sup>3</sup> )	Valence	3000-3100	m
C-H aromatique	Valence	3030-3080	m
C-H tétragonal (sp <sup>3</sup> )	Valence	2800-3000	F
C-H aldéhyde	Valence	2750-2900	m; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable; 2, 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C-H tétragonal (sp <sup>3</sup> )	Déformation	1415-1470	F
C-H tétragonal (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
S=O sulfones	Valence	1300-1350 1120-1160	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-H de -HC=CH- (E)	Déformation	950-1000	F
(Z)	Déformation	650-770	m
C-H trigonal (sp <sup>3</sup> )	Déformation	790-960	F
C-H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C-H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C-H aromatique trisubstitué			
1,2,3	Déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,4	Déformation	685-720 860-900	F et m ; 2 bandes
1,3,5	Déformation	800-860	
C-Cl	Valence	810-865 et 675-730 700-800	F ; 2 bandes F



<http://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro/co/spectro.html>

La combinaison de l'analyse IR avec d'autres techniques spectroscopiques comme la RMN ou la spectrométrie de masse permet généralement une élucidation structurale complète des composés organiques.

# Expériences

**Expérience 1** : Propriétés des solvants et techniques de distillation

**Expérience 2** : Synthèse d'un savon

**Expérience 3** : Synthèse de l'aspirine

**Expérience 4** : Extraction et identification de la caféine des feuilles de thé

**Expérience 5** : Extraction et chromatographie des colorants du paprika

# Expérience 1 : Propriétés des solvants et techniques de distillation

## 1 Objectifs

- Comprendre les propriétés physico-chimiques des solvants.
- Distinguer entre les différents types de solvants en fonction de leur polarité, point d'ébullition, et solubilité.
- Apprendre la technique de la distillation simple et fractionnée.

## 2 Partie théorique

### 2.1 Introduction aux solvants

#### 2.1.1 Définition d'un solvant

Un solvant est une substance qui a la capacité de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans en modifier la composition chimique. Les solvants peuvent être des liquides, des gaz, ou des solides, mais ils sont le plus souvent utilisés sous forme liquide. Leur fonction principale est de permettre aux substances de se mélanger pour former une solution homogène.

#### 2.1.2 Classification des solvants (polarité, solubilité, toxicité)

La classification des solvants se base sur plusieurs critères, dont la polarité, la solubilité et la toxicité. Chacun de ces critères joue un rôle crucial dans la sélection d'un solvant pour des applications spécifiques, en tenant compte de l'efficacité et de la sécurité.

### **2.1.2.1 Polarité**

La polarité est une mesure de la distribution asymétrique des charges électriques dans une molécule. Selon leur polarité, les solvants sont généralement classés en trois catégories :

#### **2.1.2.1.1 Solvants polaires protiques**

Ces solvants possèdent un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (comme l'oxygène ou l'azote), ce qui permet la formation de liaisons hydrogène. Exemples : l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'alcool éthylique ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

#### **2.1.2.1.2 Solvants polaires aprotiques**

Ils ont une polarité due à une différence significative de l'électronégativité entre les atomes, mais ils ne peuvent pas former de liaisons hydrogène car ils n'ont pas d'hydrogène lié directement à un atome électronégatif. Exemples : le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), le tétrahydrofurane (THF).

#### **2.1.2.1.3 Solvants non polaires**

Ces solvants ont des molécules avec une distribution symétrique des charges électriques, rendant leur polarité très faible ou inexistante. Ils sont efficaces pour dissoudre des substances non polaires. Exemples : le benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), le toluène ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ).

### **2.1.2.2 Solubilité**

La solubilité des solvants est souvent décrite en termes de leur capacité à dissoudre différents types de solutés :

#### **2.1.2.2.1 Solvants hydrosolubles**

Ces solvants se mélangent bien avec l'eau et sont efficaces pour dissoudre des substances polaires. La majorité des solvants polaires entrent dans cette catégorie.

#### **2.1.2.2.2 Solvants liposolubles**

Ces solvants sont solubles dans les huiles et les graisses et sont utilisés pour dissoudre des substances non polaires ou hydrophobes.

### **2.1.2.3 Toxicité**

La toxicité est un facteur crucial pour la sécurité et l'impact environnemental des solvants :

#### **2.1.2.3.1 Solvants toxiques**

Certains solvants organiques volatils sont connus pour leurs effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Exemples : le benzène, le chloroforme, certains éthers de glycol.

#### **2.1.2.3.2 Solvants à faible toxicité**

Des solvants tels que l'éthanol et l'acétate d'éthyle sont considérés comme moins toxiques et sont préférés dans des applications où la sécurité est une préoccupation.

#### **2.1.2.3.3 Solvants verts**

Cette catégorie comprend des solvants conçus ou sélectionnés pour minimiser leur impact environnemental et leur toxicité. Exemples : l'eau supercritique, certains esters d'acides gras, le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF).

## **2.2 Distillation**

### **2.2.1 Principe de la distillation**

La distillation est une méthode de séparation des constituants d'un mélange. Cette technique permet :

- De purifier un brut réactionnel à la fin d'une synthèse ;
- D'isoler un composé à partir d'une substance naturelle ;
- De déplacer un équilibre par élimination d'un produit de la réaction

Le principe de la distillation repose sur la vaporisation sélective des composants d'un mélange liquide et la condensation subséquente de ces vapeurs. Lorsqu'un mélange est chauffé, le composant avec le point d'ébullition le plus bas vaporise en premier. La vapeur formée est ensuite refroidie et condensée dans un récipient séparé. Ce processus permet de séparer un composant du mélange, le distillat, du reste, le résidu.

## **2.2.2 Distillation simple et fractionnée**

### **- Distillation simple**

Principe : La distillation simple est utilisée pour séparer des liquides dont les points d'ébullition diffèrent significativement (généralement par plus de 25°C) ou pour séparer un liquide d'un solide non volatil.

### **- Distillation fractionnée**

Principe : La distillation fractionnée implique l'utilisation d'une colonne de fractionnement, qui augmente l'efficacité de la séparation grâce à un équilibre répété entre vaporisation et condensation des composants du mélange. Cette technique est utilisée pour séparer des mélanges de liquides dont les points d'ébullition sont relativement proches.

## **2.2.3 Influence du point d'ébullition sur la séparation des composants**

Le point d'ébullition joue un rôle crucial dans la distillation, car il détermine l'ordre dans lequel les composants d'un mélange sont séparés. Les composants avec des points d'ébullition plus bas se vaporisent et sont condensés en premier. Dans la distillation simple, une grande différence de points d'ébullition entre les composants facilite la séparation. Cependant, lorsque les points d'ébullition sont proches, la distillation fractionnée devient nécessaire pour obtenir une séparation efficace. La colonne de fractionnement, utilisée dans la distillation fractionnée, permet une série de vaporisations et condensations partielles, augmentant ainsi la pureté des composants séparés.

# **3 Partie pratique**

## **3.1 Propriété des solvants**

### **3.1.1 Matériel**

- Tubes à essai
- Pipettes
- Béchers

- Solvants à tester (par exemple : eau, éthanol, acétone, hexane, chloroforme, acétate d'éthyle, *n*-butanol, dichlorométhane...)

### 3.1.2 Protocole

- Utilisez des tubes à essai propres pour chaque test de miscibilité.
  - Étiquetez chaque tube à essai selon les solvants que vous allez mélanger (par exemple, "Eau + Éthanol").
  - À l'aide de pipettes, ajoutez un volume égal (par exemple, 1 mL) de chaque solvant dans le tube à essai correspondant. Par exemple, pour tester la miscibilité de l'eau et de l'éthanol, ajoutez 1 mL d'eau et 1 mL d'éthanol dans un tube.
  - Fermez le tube à essai avec un bouchon et agitez-le vigoureusement pendant quelques secondes.
  - Observez et notez le résultat immédiatement après avoir mélangé et encore après quelques minutes.
- Un mélange homogène indique que les solvants sont miscibles. Si les solvants se séparent en deux phases distinctes, ils sont considérés comme immiscibles.
- Notez toute observation particulière comme le changement de couleur, la formation d'émulsions, ou la présence de turbidité (Tableau 1).

**Tableau 1 : Propriétés des solvants**

Echantillon	Homogène/ Hétérogène	Miscibles/Non miscibles	Observation
H <sub>2</sub> O / <i>n</i> -butanol			
H <sub>2</sub> O / éthanol			
H <sub>2</sub> O / méthanol			
H <sub>2</sub> O / acétone			
H <sub>2</sub> O / chloroforme			
H <sub>2</sub> O / dichlorométhane			
H <sub>2</sub> O / hexane			
H <sub>2</sub> O / éther de pétrole			
H <sub>2</sub> O / acétate d'éthyle			

## 3.2 La distillation

### 3.2.1 Distillation simple

#### 3.2.1.1 Matériel

- Montage de distillation simple (Figure 1)
- Source de chaleur (plaque chauffante)
- Thermomètre
- Réfrigérant à eau
- Ballon de distillation
- Bécher ou flacon pour recueillir le distillat
- Mélange d'eau et d'alcool (éthanol ou méthanol)

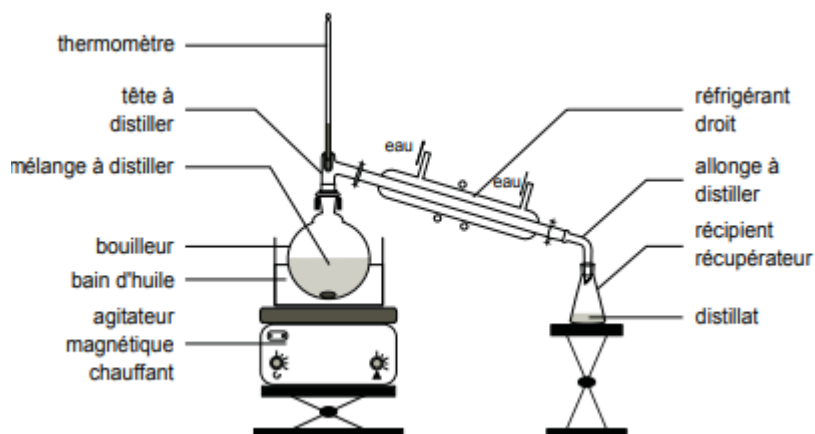
**Tableau 2 :** Propriétés des solvants utilisés

Solvant	Éthanol	Eau
Point d'ébullition (°C)	78	100
Densité	0,789	1

#### 3.2.1.2 Protocole

- Préparez un mélange d'eau et d'éthanol dans le ballon de distillation. Un ratio commun est 50/50 en volume.
- Placez le ballon sur la source de chauffage avec une pierre de ponce ou un barreau magnétique à l'intérieur pour assurer une ébullition régulière.
- Commencez à chauffer le mélange à une température contrôlée pour éviter les bouillonnements violents.
- Surveillez attentivement la température avec le thermomètre. Notez la température à laquelle le premier distillat commence à se former. Cette température devrait être proche du point d'ébullition de l'éthanol (environ 78°C).
- Continuez à observer la température au fur et à mesure que la distillation progresse. La température devrait augmenter progressivement.
- Collectez le distillat dans un bécher., changez de récipient de collecte à des intervalles de température spécifiques.

- Notez les températures auxquelles les différentes fractions ont été recueillies et mesurez le volume de chaque fraction.
- Analysez la composition des fractions (la densité) pour déterminer la composition exacte des fractions de distillat.



**Figure 1 : Montage de distillation simple.**

A.-S. Bernard et al., (2014). Techniques expérimentales en chimie

**Tableau 3 : Résultats de la distillation simple**

	Mélange initial	Distillat (produit de tête)	Résidu (Produit de pied)
Température d'ébullition (C°)			
Volume (ml)			
Densité			

### 3.2.2 Distillation fractionnée

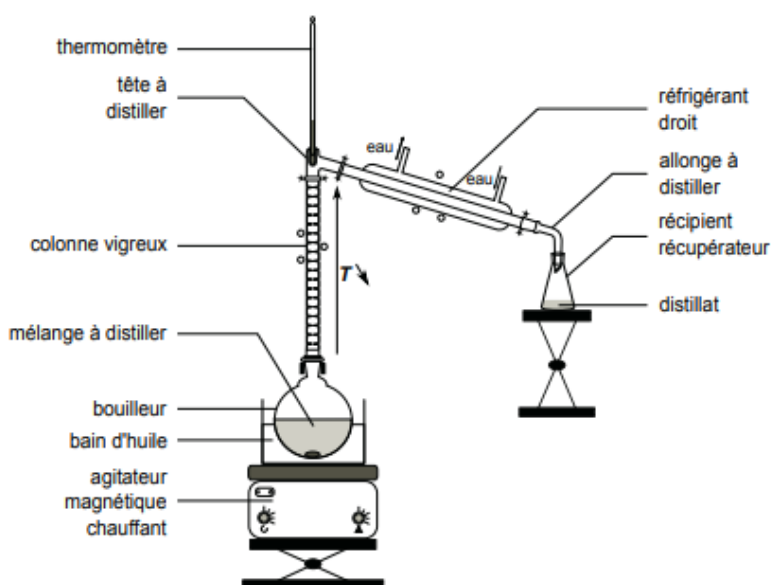
#### 3.2.2.1 Matériel

- Montage de distillation avec colonne de fractionnement (Figure 2)
- Les mêmes éléments que pour la distillation simple

#### 3.2.2.2 Protocole

- Assemblez le montage de distillation fractionnée en ajoutant une colonne de fractionnement entre le ballon et le réfrigérant.

- Assurez-vous que la colonne de fractionnement contient un matériel de garnissage pour augmenter la surface de contact et améliorer la séparation.
- Procédez de la même manière que pour la distillation simple, mais attendez-vous à une séparation plus efficace grâce à la colonne de fractionnement.
- Surveillez attentivement les changements de température. Collectez séparément les fractions qui distillent à différentes températures, correspondant à l'éthanol puis à l'eau.
- Continuez jusqu'à ce que vous ayez séparé les composants souhaités. La présence de la colonne de fractionnement permet une meilleure séparation, vous pourriez donc observer une plus grande quantité d'alcool purifié avant que l'eau ne commence à distiller.



**Figure 2 : Montage de distillation fractionnée.**

A.-S. Bernard et al., (2014). Techniques expérimentales en chimie

**Tableau 4 : Résultats de la distillation fractionnée**

	Mélange initial	Distillat (produit de tête)	Résidu (Produit de pied)
Température d'ébullition (C°)			
Volume (ml)			
Densité			

## 4 Questions

1. Complétez les tableaux des résultats 1, 3 et 4
2. Quels solvants étaient miscibles entre eux ?
3. Existe-t-il une corrélation entre la polarité et la miscibilité ?
4. Comment la température affecte-t-elle la miscibilité ?
5. Pourquoi certains mélanges forment-ils des émulsions ?
6. Quel était le but de la distillation ?
7. Quelles sont les sources d'erreur possibles ?
8. Comment la vitesse de chauffage affecte-t-elle la séparation ?
9. Pourquoi la température n'est-elle pas restée constante pendant la distillation de l'éthanol pur ?
10. Comment pourrait-on améliorer la pureté du distillat ?
11. La distillation fractionnée a-t-elle donné de meilleurs résultats que la distillation simple ?
12. Pourquoi la séparation n'est-elle pas parfaite ?
13. Quel est l'impact du garnissage de la colonne sur la séparation ?

# Expérience 2 : Synthèse d'un savon

## 1. Objectifs

- Synthèse d'un savon à partir d'huile végétale.
- Etudier les propriétés détergentes d'un savon.
- Réaliser un montage de chauffage à reflux, réaliser un montage de filtration sous vide.

## 2. Introduction

Les premiers savons ont été synthétisés au Proch Orient, de 2 500 à 3 000 ans avant notre ère. Selon Claude Galien (*Claudius Galenus*), médecin grec du 2<sup>ème</sup> siècle, le meilleur savon s'obtenait en mélangeant de la graisse de mouton, de boeuf ou de chèvre avec une solution basique de cendres et de chaux.

La synthèse du savon, par ébullition d'un corps gras et d'une base, ne s'est développée qu'au 15<sup>ème</sup> siècle ; les graisses animales sont alors remplacées par de l'huile d'olive brute.

L'obtention du savon solide nécessite une étape supplémentaire où intervient une solution salée.

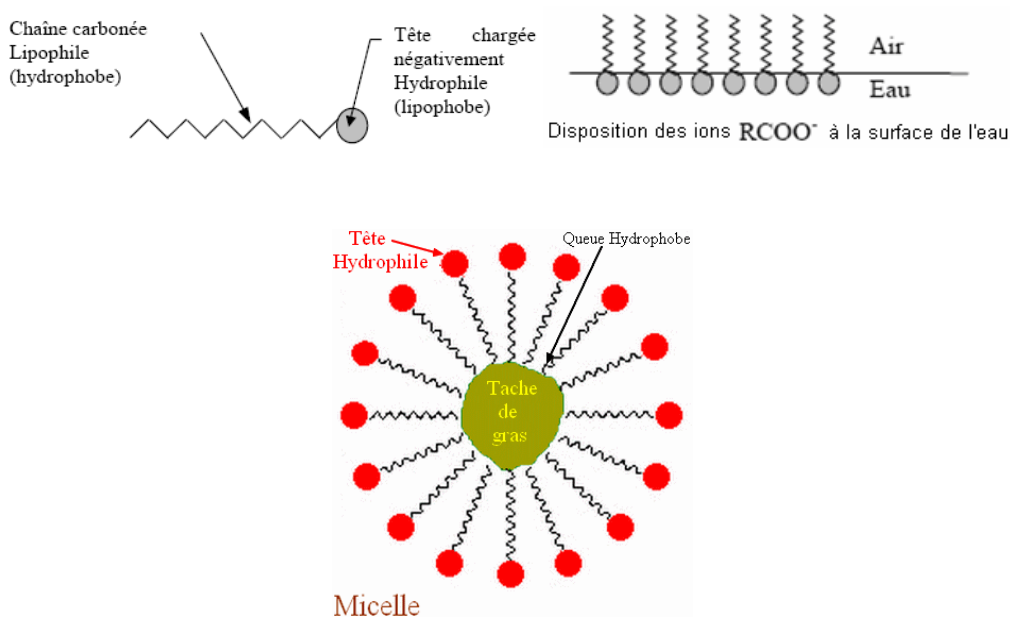
## 3. Partie théorique

### 3.1. Propriétés des savons

Un savon est un mélange de carboxylates de sodium ou de potassium, de formule générale : **R-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>** ou **R-COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>**, où R représente une longue chaîne alkyle hydrocarbonée. Les propriétés détergentes des savons sont dues aux ions carboxylate **RCOO<sup>-</sup>**. Les ions carboxylate **RCOO<sup>-</sup>** possèdent :

- Une tête **hydrophile** polaire (**-COO<sup>-</sup>**) chargée négativement, qui s'entoure de molécules d'eau polaires.
- Une extrémité **lipophile** (**R**) : elle a beaucoup d'affinité pour les chaînes carbonées

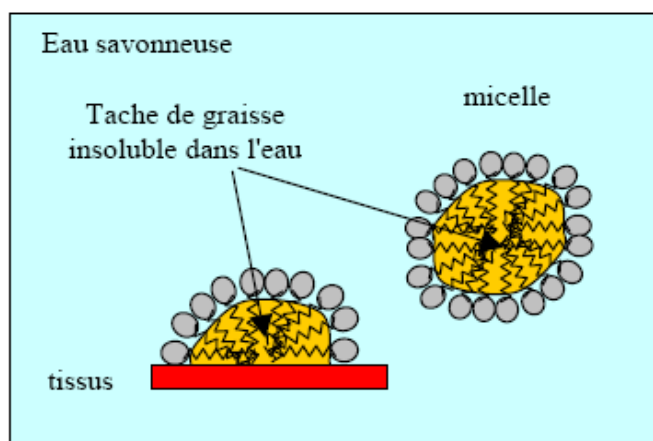
présentes dans les lipides et les graisses, mais hydrophobe : qui n'interagit pas avec les molécules d'eau, car elle n'est pas polaire (Figure 1).



**Figure 1** : Tête hydrophile et queue hydrophobe

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

Dans une eau savonneuse à faible concentration, les ions carboxylate s'organisent en petites sphères d'environ 100 nm de diamètre, appelées micelles (Figure 2).



**Figure 2** : Formation de micelles

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

La formation de **micelles** rend possible la dissolution dans l'eau, d'une tache d'huile présente sur un tissu. Cette tache se laisse entourer par la partie lipophile du savon alors que la partie

hydrophile entraîne la tache vers l'eau.

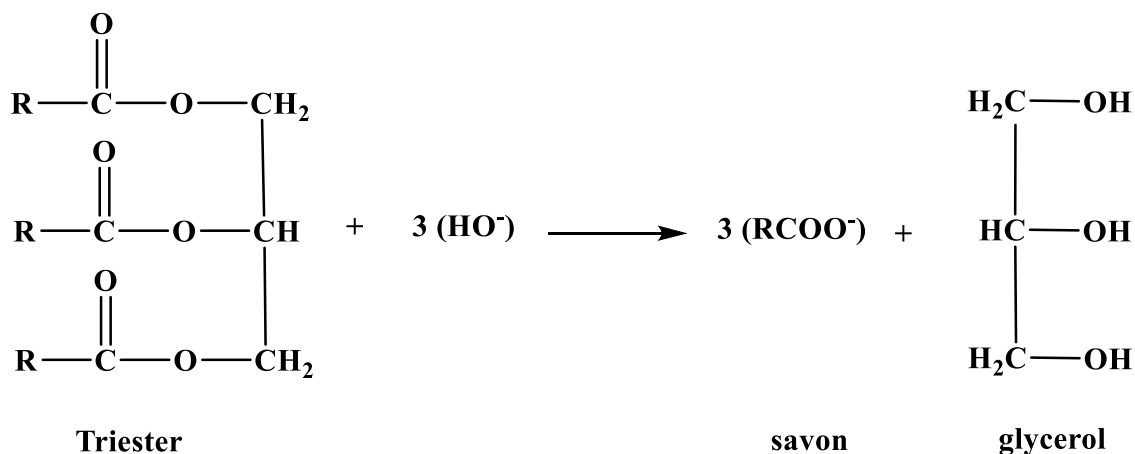
### 3.2. Action nettoyante d'un savon

Les salissures peuvent avoir une structure moléculaire (huiles, graisses, ...) ou ionique (poussières, terre, ...). Selon les cas, l'ion carboxylate va intervenir soit par sa partie hydrophile, soit par sa partie hydrophobe. Il forme une micelle autour de la salissure, celle-ci est alors arrachée du textile. La salissure se retrouve en suspension dans l'eau. Il reste à rincer, le textile est propre !

### 3.3. Mécanisme de la réaction

Comme tous les esters, les graisses peuvent être hydrolysées par action de l'eau, à chaud. Si cette hydrolyse se fait par action de NaOH ou KOH, elle porte le nom de saponification.

Les savons sont obtenus par réaction de saponification de triesters appelés corps gras ou triglycérides. L'action de l'hydroxyde de sodium (soude) ou de potassium (potasse) sur le triester conduit à un carboxylate de sodium (ou de potassium) constituant le savon et à du propan-1,2,3-triol (glycérol) :



## 4. Partie pratique

### 4.1. Produits et matériels utilisés

Matériel	Produits	Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.mL <sup>-1</sup> )
<ul style="list-style-type: none"><li>- Eprouvette graduée 10mL et 25mL</li><li>- Ballon de 250 mL</li><li>- Bécher de 250 mL</li><li>-Verre à montre</li><li>-Spatule</li><li>-Montage chauffage à reflux</li><li>- Montage filtration sous vide (büchner)</li><li>- Papier pH, tube à essai et porte tube</li></ul>	Oléine	884,0	0,92
	NaOH	39 ,99	-
	Oléate de sodium (savon)	304	-
	EtOH	-	-
	Eau distillée	-	-
	NaCl	-	-

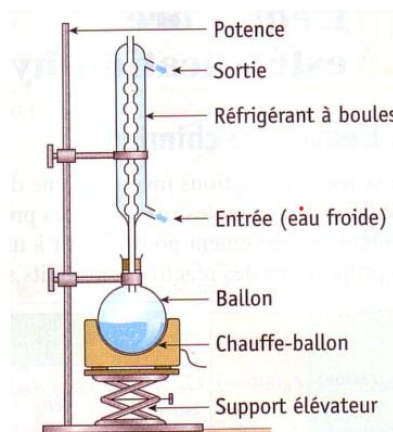
### 4.2. Mode opératoire

#### 4.2.1. Préparation de la solution de soude

- Peser dans un bécher propre environ 10 g de NaOH solide et ajouter ensuite 15 ml d'eau.
- Agiter avec un agitateur en verre ou avec une spatule pour dissoudre, puis rajouter 15 ml d'éthanol et homogénéiser en agitant encore.

#### Réaction de saponification

- Dans le ballon, verser 10 ml d'huile végétale.
- Ajouter alors la solution alcoolique de soude et des grains de pierre ponce.
- Chauffer à reflux pendant une demi-heure, sans dépasser 90°C (Figure3).
- Arrêter alors le chauffage et abaisser le support-boy pour éloigner le chauffe-ballon du ballon.



**Figure 3 : Montage à reflux**

A.-S. Bernard et al., (2014). Techniques expérimentales en chimie

### 4.2.2. Relargage du Savon

A la fin du chauffage, verser le contenu du ballon dans un bécher contenant une solution de chlorure de sodium saturée (20 g de NaCl dans 100 ml d'eau). On observe la formation d'une couche d'un solide jaunâtre qui flotte à la surface de l'eau salée : c'est le savon qui précipite. Cette opération s'appelle le relargage.

### 4.2.3. Filtration et lavage

Filtrer à l'aide d'un filtre Büchner de grand diamètre. Laver le savon à l'eau glacée, dans le filtre Büchner. Mesurer le pH du filtrat. Laisser sécher le savon (lui donner forme en le mettant dans un moule).

#### Remarque

-On pourrait ajouter un parfum (ester à odeur de banane, composé organique peu soluble dans l'eau) ou un colorant non toxique, et même dessiner sur le savon après filtration, essorage, et avant de le laisser sécher.

-Il est déconseillé d'utiliser le savon ainsi obtenu pour se laver les mains ; en effet il contient encore beaucoup de soude est donc caustique.

## 4.2.4. Essais sur les propriétés des savons

### 4.2.4.1. Contrôle de pureté

- On peut mesurer approximativement le pH de l'eau de rinçage pour contrôler la pureté du savon et voir s'il y a des restes de soude dans celui-ci.
- **Test des propriétés moussantes du savon**

Découper un petit morceau de savon et l'introduire dans un tube à essais. Ajouter 2 à 3 ml d'eau distillée et agiter. Observer

## 5. Questions

1-Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?

2-Quel est le rôle de la pierre ponce ?

3-Pourquoi ajoute-t-on de l'éthanol ?

4-Quel est le but du relargage ?

5-Quel est le rôle de l'eau salée ?

6-Si on considère que l'huile alimentaire n'est constituée que d'oléine qui est le triester issu de l'estérification du glycérol et de l'acide oléique ( $C_{17}H_{33}COOH$ ). Ecrire la formule de l'oléine.

7-Déterminer la quantité de matière  $n_1$  d'ions hydroxyde introduits dans le milieu réactionnel.

8-Déterminer la quantité de matière  $n_2$  d'oléine introduite dans le milieu réactionnel. Quel est le réactif en excès ?

9- déterminer la masse maximale de savon sec que l'on pourrait obtenir ?

10-Pourquoi ne peut-on pas utiliser le savon préparé pour se laver les mains ? Quel traitement faut-il lui faire ?

# Expérience 3 : Synthèse de l'aspirine

## 1. Objectifs

- La synthèse et purification de l'aspirine (acide acétylsalicylique).
- Caractérisation de l'aspirine synthétisée (point de fusion et CCM).

## 2. Introduction

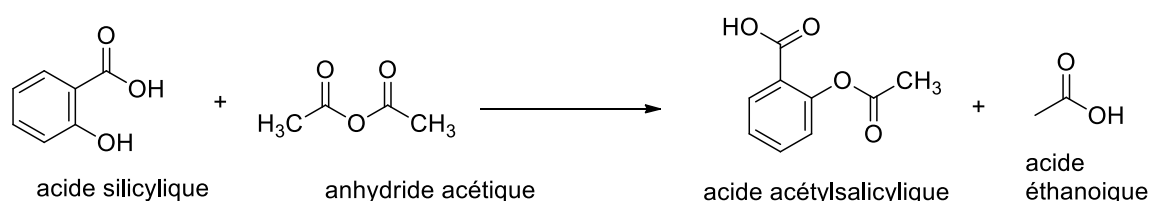
Dès l'antiquité, les médecins grecs préparaient des décoctions à base de l'écorce de saule (salix en latin) pour soulager les douleurs et les fièvres. En effet, cette écorce contient la substance active appelée acide salicylique. Le problème de l'acide salicylique est que son acidité irrite le tube digestif. Il faut attendre 1897 pour que Félix Hoffmann, jeune chimiste allemand travaillant pour la firme Bayer trouve un moyen de faire de l'acide acétylsalicylique (qui, lui, est bien supporté par l'organisme). Le médicament commercialisé prend alors le nom d'Aspirine.

L'aspirine est le médicament le plus consommé au monde. Il a des propriétés analgésiques (diminution de la douleur et de la fièvre) et c'est un anticoagulant. Le principe actif qu'il contient est l'acide acétylsalicylique.

## 3. Partie théorique

### 3.1. Mécanisme de la réaction

Réaction d'estérification entre acide *o*-hydroxybenzoïque (acide salicylique) et anhydride acétique :



L'aspirine est donc l'éthanoate d'*o*-hydroxybenzoyle (acétate de salicylique)

## 4 . Partie pratique

### 4.1. Données physicochimiques

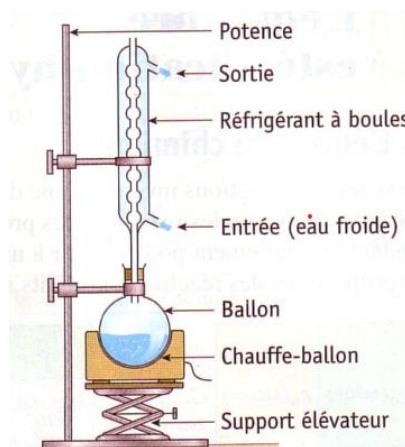
Produits	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.ml <sup>-1</sup> )	Caractéristiques	Solubilité
Acide salicylique	138,12	1,443	Solide blanc	Peu soluble dans l'eau Très soluble dans l'alcool
Anhydride éthanoïque	102	1,082	Liquide incolore et d'odeur piquante	Soluble dans l'eau et dans l'alcool
Aspirine	180	1,4	Solide blanc	Très peu soluble dans l'eau Très soluble dans l'alcool

### 4.2. Mode opératoire

**Porter des lunettes ; opérer sous la hotte au moment de l'utilisation de l'anhydride acétique.**

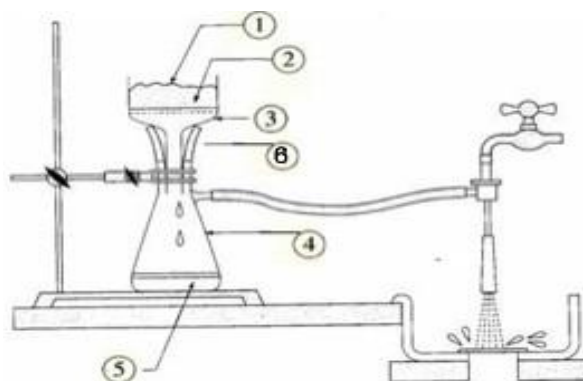
- Préparer un montage à reflux.
- Introduire dans un ballon de 250 ml (bien sec) :
  - 5 g d'acide salicylique.
  - 7 ml (ou 7,5 g) d'anhydride acétique mesuré à l'éprouvette graduée.
  - 1 ou 2 pierres ponce. Bien agiter le mélange.
- Mettre à chauffer (50-60°C). On doit observer une dissolution totale de l'acide salicylique.
- Ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, sous agitation.
- Maintenir le mélange au reflux (Figure 1), à cette température, pendant (au moins) 20 mn. Un solide blanc apparaît et le produit s'épaissit très vite.

- Laisser refroidir à température ambiante.
- Ajouter 50 ml d'eau glacée par le sommet du réfrigérant afin de détruire l'excès d'anhydride éthanoïque par hydrolyse. Agiter le mélange. Refroidir dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer sur Büchner. Essorer puis laver abondamment à l'eau glacée (Figure 2).
- Essorer entre chaque lavage. Sécher sur papier filtre.



**Figure 1 : Montage à reflux**

A.-S. Bernard et al., (2014). *Techniques expérimentales en chimie*



**Figure 2 : Filtration sur Büchner**

[https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ci6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ci6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf)

#### 4.2.1. Recristallisation

- Dans un erlenmeyer, ajouter à l'aspirine quelques ml (5ml) d'éthanol, puis chauffer légèrement, au bain-marie, pour dissoudre le solide.
- Ajouter ensuite 30 ml d'eau chaude et laisser refroidir sans agiter. De beaux cristaux en aiguilles apparaissent.
- Après filtration sur Büchner et lavage du précipité à l'eau glacée, essorer puis sécher dans une étuve à 80°C.

#### 4.2.2. Vérification de la pureté du produit obtenu

Pour vérifier la pureté de l'aspirine, trois méthodes peuvent être utilisées : la Chromatographie sur Couche Mince (CCM), la mesure de la Température de fusion ( $T_f$ ) à l'aide d'un banc Köfler (Figure 3) et le test au chlorure de fer III.

##### Température de fusion ( $T_f$ )

Mesurer la température de fusion de l'aspirine à l'aide du banc Köfler étalonné. Relever la valeur de la température de fusion mesurée.

##### La chromatographie sur couche mince

Dans trois petits tubes A, B et C, verser de l'éthanol puis y dissoudre :

- Tube A : de l'acide salicylique
- Tube B : de l'acide acétylsalicylique préparé.
- Tube C : de l'aspirine du commerce préalablement broyée au mortier.

Préparation de l'éluant :

- 60 % de cyclohexane
- 20 % d'acétate d'éthyle
- 20 % d'acide acétique.

Révélation :

- La révélation de la plaque s'effectue avec une lampe U.V.
- Calculer les rapports frontaux de l'aspirine et de l'acide salicylique

##### Test au chlorure de fer III

-Un test au chlorure de fer III qui dose la fonction phénol de l'acide salicylique qui n'est plus présente dans l'acide acétylsalicylique (aspirine) donc si cela vire au violet ce n'est pas bon signe, notre aspirine n'est pas pure il reste du produit de départ, si cela reste d'un beau jaune, on a bien travaillé...

Dans trois tubes à essais mettre une pointe de spatule :

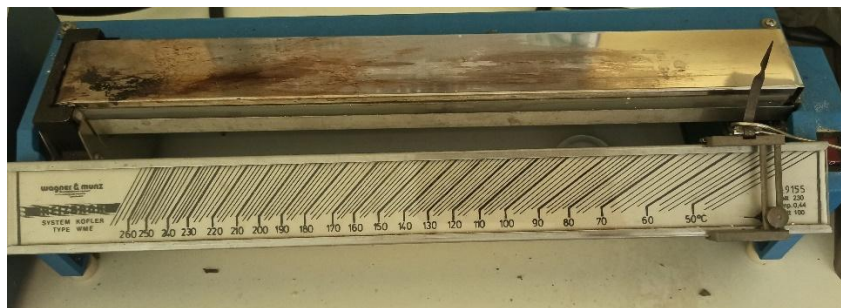
1<sup>er</sup> tube : acide salicylique.

2<sup>ème</sup> tube : produit avant purification

3<sup>ème</sup> tube : d'acide acétylsalicylique recristallisé

Dans chaque tube, ajouter 1 mL d'éthanol et quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure de fer (III) à 1 % en masse.

Les tubes 1 et 2 deviennent violets, montrant la présence d'un phénol. Le tube 3 reste incolore.



**Figure 3 : Banc Kofler**

## 5. Questions

- 1- Donner les groupes fonctionnels présents dans les molécules d'acide salicylique et d'acide acétylsalicylique
- 2- Cette réaction est appelée réaction d'estérification ; A quel type de réaction (élimination, substitution, addition) appartient cette réaction ?
- 3- Dans le mécanisme réactionnel, représenter les flèches courbes rendant compte du mécanisme des trois étapes. Justifier précisément l'orientation de ces flèches. Pour chacune des trois étapes, indiquer la catégorie de la réaction.
- 4- Pourquoi doit-on utiliser de la verrerie sèche ?
- 5- Pourquoi a-t-on chauffé le mélange ?
- 6- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 7- Pourquoi doit-on rincer à l'eau glacée ?
- 8- Pourquoi utilise-t-on l'anhydride acétique de préférence à l'acide acétique ?
- 9- Quel est l'intérêt de réaliser une recristallisation ?
- 10- Proposer un test caractéristique qui permettrait de confirmer que le produit obtenu est bien de l'aspirine.
- 11- Quel est le réactif en excès ?
- 12- Calculer la masse théorique d'aspirine.
- 13- Calculer le rendement de la réaction.
- 14- Déterminer le point de fusion du produit brut et pur obtenu et le comparer au point de fusion théorique.

# Expérience 4 : Extraction et identification de la caféine des feuilles de thé

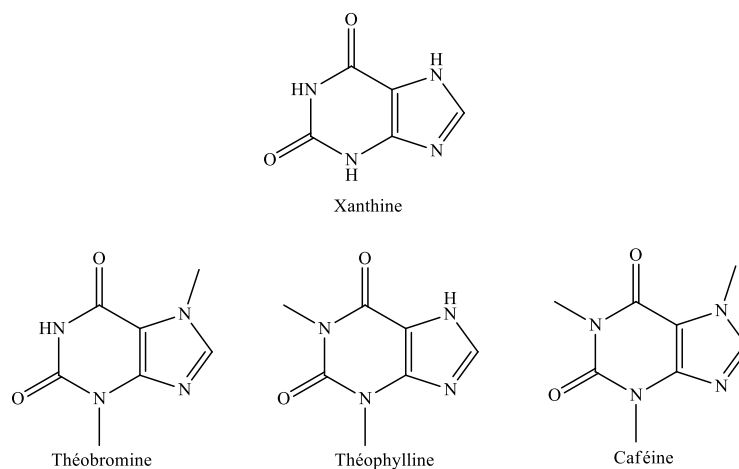
## 1. Objectifs

- Réaliser une extraction liquide-solide (eau chaude - feuilles de thé) suivie d'une extraction liquide-liquide (eau froide - dichlorométhane).
- Recristallisation de la caféine.
- Identification de la caféine par spectroscopie IR

## 2. Introduction

La caféine (ou 1,3,7-triméthylxanthine) a pour formule brute  $C_8H_{10}N_4O_2$ . Elle fait partie de la famille des méthylxanthines (ou xanthines) aux côtés de la théobromine et de la théophylline (Figure 1), On la retrouve dans plusieurs plantes tropicales : elle est présentée dans les grains de café, les feuilles de thé, le cacao (chocolat) ou la noix de kola. Dans sa forme pure elle consiste en une poudre blanche d'un goût extrêmement amer. La caféine est bien connue pour ses propriétés stimulantes du système nerveux central et du système cardio-vasculaire : elle diminue la sensation de fatigue, facilite le travail intellectuel et combat la somnolence.

La teneur en caféine varie considérablement selon l'origine du café : l'arabica contient entre 0,8 et 1,5% de caféine, alors que le robusta (canephora) atteint les proportions de 1,6 à 3 %. La feuille de thé séchée peut contenir de 2 à 5 % de caféine.



**Figure 1** : Structure chimique de la caféine, xanthine, aux côtés de la théobromine et de la théophylline

### 3. Partie théorique

#### 3.1. Principe

Dans cette expérience, on se propose d'extraire la caféine des feuilles de thé. On procède à une extraction liquide-solide (eau chaude - feuilles de thé) suivie d'une extraction liquide-liquide (eau froide - dichlorométhane).

La méthode d'extraction repose sur la bonne solubilité de la caféine dans l'eau chaude et les solvants chlorés :

- Dans l'eau chaude, on extrait la caféine, mais aussi les tannins acides (solubles dans l'eau), des pigments et le glucose.
- Lors de l'extraction liquide-liquide, les anions provenant des acides restent dans la solution aqueuse basique, la caféine passe dans la phase organique.

### 4 . Partie pratique

#### 4.1 Données physicochimiques

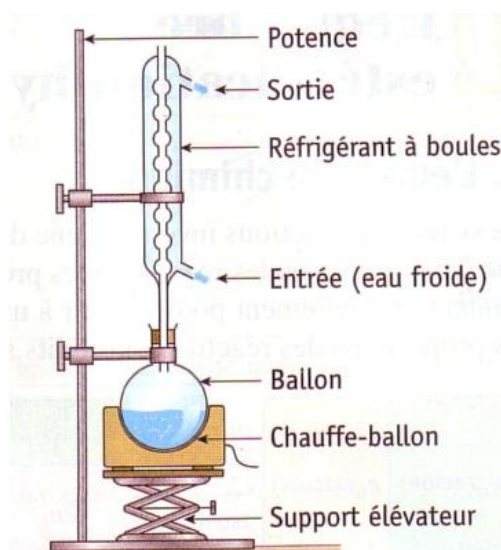
	Caféine	Carbonate de calcium	Dichlorométhane	Acétone
<b>Formule</b>	$C_8H_{10}N_4O_2$	$CaCO_3$	$CH_2Cl_2$	$CH_3COCH_3$
<b>M(g/mol)</b>	194,19	100,08	84,93	58
<b>Densité</b>	1,23	-	1,33	0,7899
<b>T<sub>eb</sub></b>	178	-	39,6	56
<b>T<sub>f</sub></b>	234-239	-	-96,7	-95
<b>Solubilité dans l'eau à 25°C</b>	22g/L	-	Nulle	Soluble

<b>Solubilité dans l'eau à 65°C</b>	455g/L	-	Nulle	Soluble
<b>Solubilité dans Dichlorométhane</b>	Très soluble (142g/L à 25°C)	-	-	-

## 4.2. Mode opératoire

### 4.2.1. 1<sup>ère</sup> Étape extraction liquide -solide (eau chaude - feuilles de thé)

Placez dans un ballon de 250 ml, 150 ml d'eau distillée, 15 g de thé (réduit en poudre), 7,5 g de carbonate de calcium. Placez un réfrigérant à reflux sur le ballon mettez sous agitation et faites le reflux durant 30 min (Figure 2). Laisser refroidir le ballon, puis filtrer les feuilles de thé en les pressant pour enlever tout le liquide qu'elles contiennent.

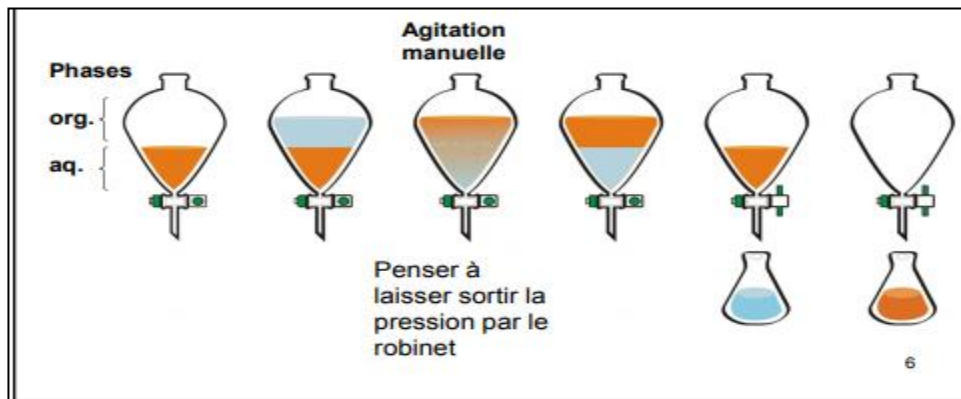


**Figure 2 :** Montage à reflux

A.-S. Bernard et al., (2014). Techniques expérimentales en chimie

#### 4.2.2. 2<sup>ème</sup> Étape extraction liquide-liquide (eau froide - dichlorométhane)

Le filtrat contient la caféine extraite en solution dans l'eau. Placer ce liquide dans une ampoule à décanter, extraire avec 3x20 mL de dichlorométhane. Agitez avec précaution (lentement) l'ampoule à décanter d'un mouvement de rotation pour l'extraction (Figure 3).



**Figure 3 :** Extraction liquide-liquide

<http://www.zysman-colman.com/courses/chm302/Extraction.pdf> (consulté le mai 14, 2021).

S'il y'a formation de mousse (émulsion), il faut la briser par l'une des méthodes suivantes :

- Filtrez sur Büchner avec une couche de laine de verre bien compactée.
- Par ajout de substances ionique exemple NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Si le milieu est trop alcalin ajoutez une petite quantité d'acide sulfurique dilué sans neutraliser ou acidifier le milieu.
- On peut utiliser le temps pour briser l'émulsion

Les phases organiques réunies sont séchées sur du sulfate de magnésium anhydre, filtrées et chassez le solvant.

##### ✓ **Recristallisation de la caféine**

Recristallisez la caféine impure dans un mélange de solvant acétone/éther de pétrole.

Pour cela dissolvez le solide dans le minimum d'acétone à chaud, ajoutez de l'éther de pétrole jusqu'à persistance de la turbidité. Laissez refroidir, filtrez pour obtenir la caféine sous forme d'aiguilles feutrées, incolores.

##### ✓ **Identification**

- Examinez le point de fusion de la caféine obtenue, la valeur théorique est entre 234°C et 239°C

- Réalisez le spectre IR de la caféine
- La caféine donne la réaction des xantines (avec le réactif de Bouchardat) : à 2 ml d'une solution saturée de caféine, ajoutez 0,05 ml de solution d'iodure de potassium iodé R (le réactif de Bouchardat), la solution reste limpide. Ajoutez 1 ml d'acide chlorhydrique dilué ? il se forme un précipité Brun qui se dissout après neutralisation par la solution diluée d'hydroxyde de sodium.

**Remarque :** Le mode opératoire suivant peut aussi bien s'appliquer aux grains de café qu'aux feuilles de thé, le plus riche en caféine étant le thé noir.

## 5 . Questions

1. Quel est l'intérêt du montage à reflux ? Pourquoi chauffe-t-on ? Quel est le rôle du réfrigérant ?
2. Les feuilles de thé contiennent, en moyenne, 5% en masse de caféine. Quelle est la masse maximale que l'on aurait pu espérer récupérer ?
3. Déterminer le point de fusion expérimental, le comparer au point de fusion théorique.
4. La caféine est-elle une substance naturelle ou artificielle ?
5. Quelle est la différence entre caféine et théophylline ?
6. Quelle est l'intérêt de l'ajout de carbonate du sodium ?
7. Quelle est l'intérêt de l'ajout de sulfate de magnésium anhydre
8. Dresser la liste des raisons pour lesquelles le dichlorométhane est présenté comme un bon solvant pour extraire la caféine des grains de café.
9. Interpréter le spectre IR de la caféine.

# Expérience 5 : Extraction et chromatographie des colorants du paprika

## 1. Objectifs

- Extraction des colorants
- Séparer et identifier des espèces chimiques par chromatographie sur CCM et sur colonne.

## 2. Introduction

Les colorants sont des substances qui peuvent donner de la couleur à des denrées alimentaires. Il s'agit soit de colorants naturels, soit de colorants artificiels.

Le mot paprika, emprunté au hongrois, dérive du mot serbo-croate « paprena », qui signifie « celui qui pique », lui-même provenant du latin « piper » signifiant poivre (Figure 1).

Le paprika est une épice (en poudre) de couleur rouge obtenue à partir du fruit mûr du piment ou poivron rouge (séché et moulu). L'épice est utilisée en cuisine pour son parfum âcre et sa couleur rouge.



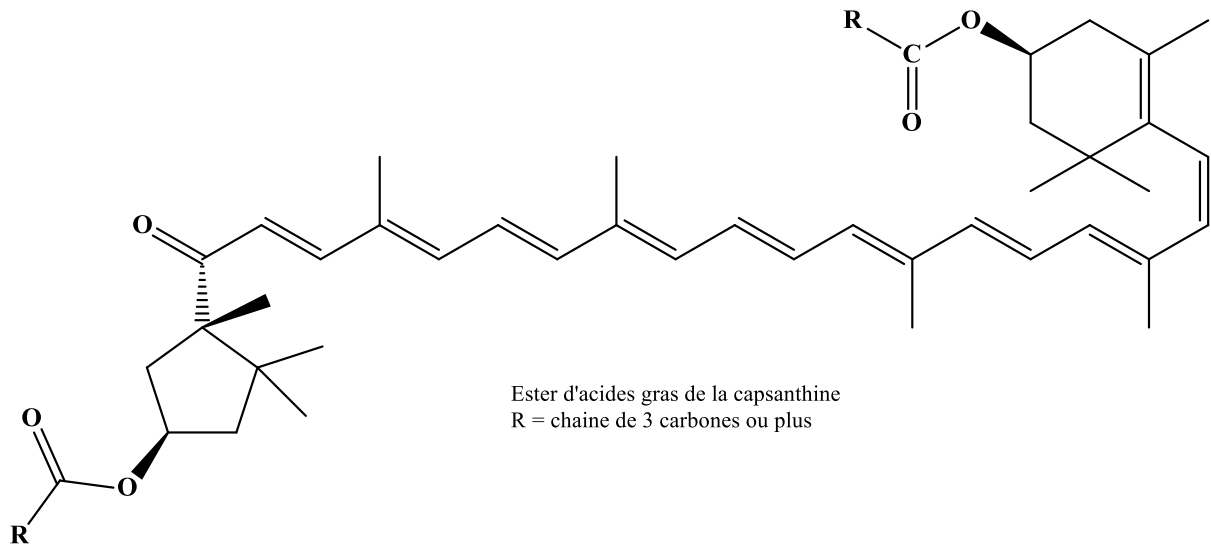
**Figure 1** : Piment frais (fruit) et piment en poudre

Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale*

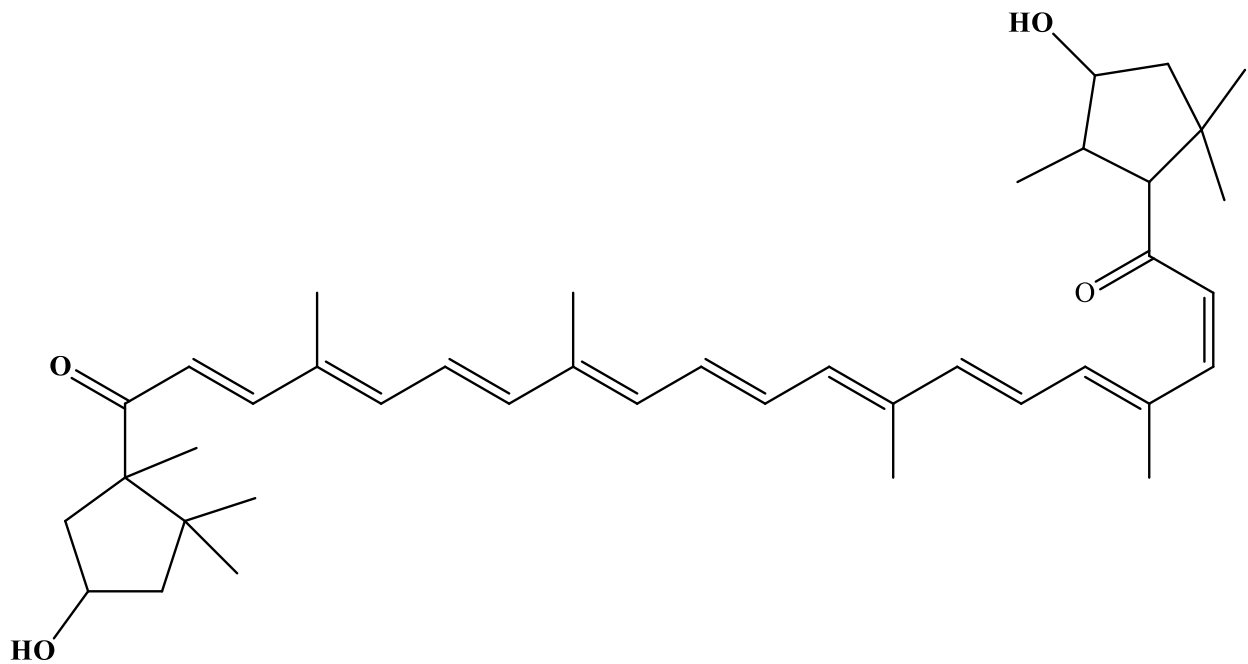
### 3. Partie théorique

Le paprika renferme de nombreux pigments colorés dont 3 principaux :

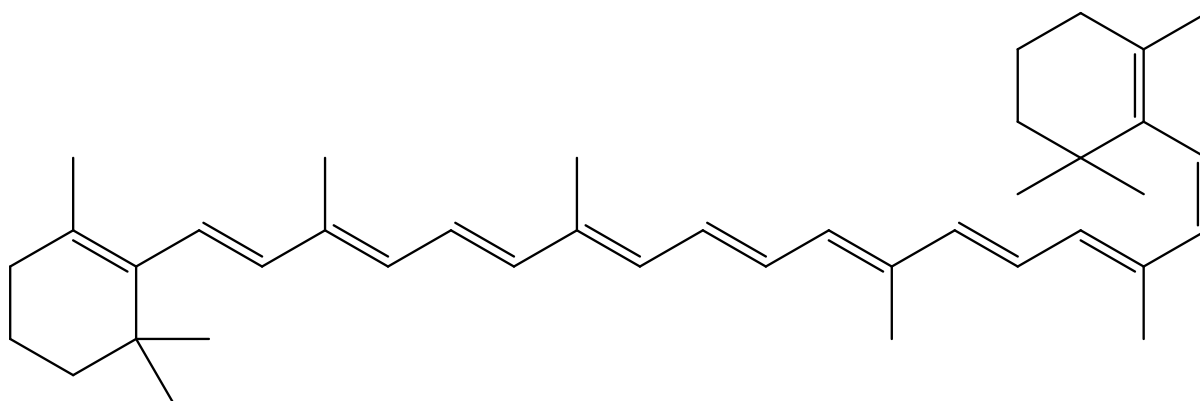
- Esters d'acides gras de la capsanthine



- Esters d'acides gras de la capsorbine



- $\beta$  -carotène



### 3.1. Principe

Le paprika contient de nombreux pigments colorés qui sont facilement séparés par chromatographie. Les colorants de la poudre de paprika sont extraits par un solvant organique (le dichlorométhane :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les constituants de l'extrait sont séparés par chromatographie sur colonne puis analysé par chromatographie sur couche mince (CCM).

## 4. Partie pratique

### 4.1. Produits et matériels utilisés

- Paprika
- Dichlorométhane
- Acétate d'éthyle
- Silice (20g)
- Le réfrigérant
- Les plaques CCM
- Les capillaires pour les dépôts
- La cuve chromatographique
- Colonne chromatographique

Eluant : Ether de pétrole/Acétone/Cyclohexane

## 4.1 Mode opératoire

- Dans un ballon de 100 ml, équipé d'un dispositif de chauffage à reflux, introduire 2 g de la poudre de paprika.
- Ajouter 20 ml de dichlorométhane.
- Introduire quelques grains de pierre ponce.
- Maintenir à ébullition à 40°C pendant 30 mn.
- Laisser refroidir le mélange.
- Filtrer sur Büchner et récupérer le filtrat : le filtrat renferme tous les pigments du paprika qui ont été extraits par le dichlorométhane.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince.

**Attention : le dichlorométhane est nocif par contact cutané, par ingestion et inhalation.**

### 4.1.1 Séparation des différents pigments colorés du paprika par CCM

En fonction de la polarité de ces pigments, l'éluant permet de les séparer. Le solvant étant très volatil, on le conservera dans un erlenmeyer bouché

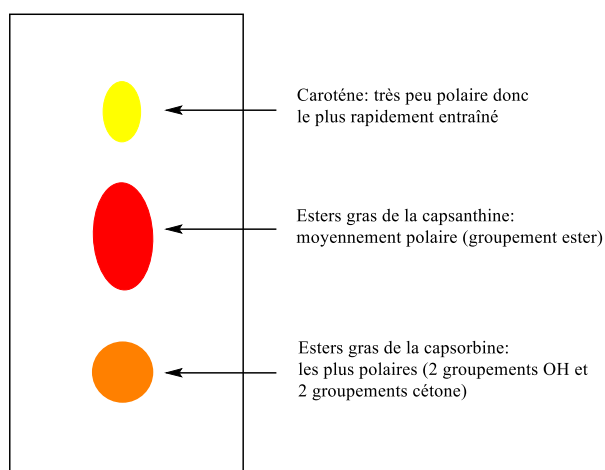
Eluant : Ether de pétrole/Acétone/Cyclohexane : 85/10/5%

Prélever une toute petite quantité de l'extrait de paprika (liquide orange surnageant dans le bécher). Si la solution est trop diluée, on peut faire plusieurs dépôts au même emplacement, à condition de bien sécher la plaque entre deux gouttes.

En général, lorsque les taches sont incolores, on les fait apparaître sous une lampe UV ou à l'aide d'un révélateur chimique mais dans le cas du paprika, le révélateur s'avère inutile, les pigments apparaissent sous forme de taches colorées que l'on peut facilement identifier.

Le chromatogramme montre que le paprika renferme de nombreux pigments colorés dont trois principaux qui sont séparés par CCM (Figure 2):

- Caroténoides (jaune)
- Ester gras de la capsanthine (majoritaires et qui donnent la couleur rouge au paprika)
- Ester gras de la capsorbine (orange)



**Figure 2 : CCM de l'extrait de paprika**

#### 4.1.2. Chromatographie sur colonne : Séparation

A l'aide d'une pipette pasteur, prélever un peu d'extrait de paprika et le déposer sur le dessus de la colonne de silice qu'elle doit imprégner sur 3-4 mm de hauteur. Lorsque le dépôt a bien imprégné la silice, verser un peu d'éluant sur la colonne, très doucement pour ne pas déplacer la silice (Figure 3).

Ajouter régulièrement de l'éluant dans la colonne : le niveau d'éluant dans la colonne doit rester au-dessus de celui de la silice jusqu'à la fin du développement.

Développer la colonne en recueillant les fractions dans des petits tubes à essai. Changer de tube (en déplaçant le portoir) dès que le niveau du liquide dans le tube atteint 2 cm pour le premier tube, 1 cm pour les suivants ou dès qu'une couleur différente parvient en bas de la colonne : en traversant la colonne, l'éluant entraîne les composants du mélange les uns après les autres.

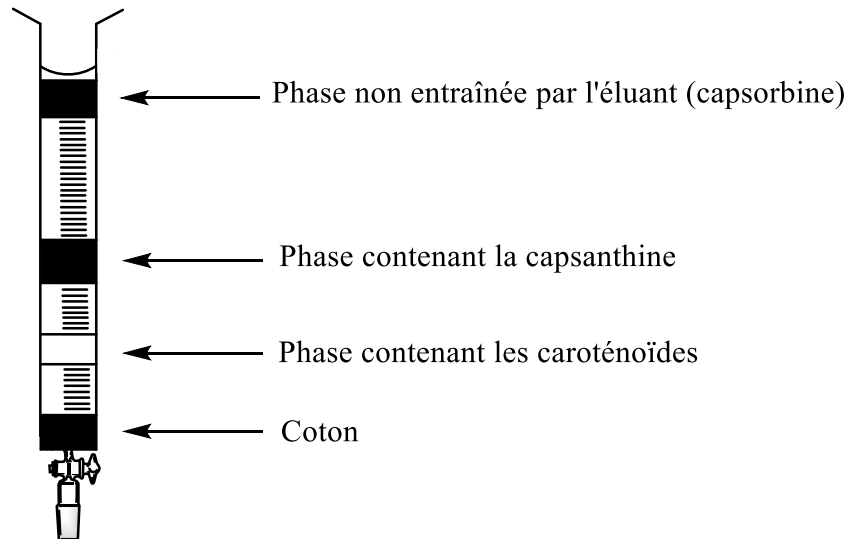
Lorsque la colonne de silice est pratiquement décolorée, à l'exception d'un petit résidu jaune en haut de la colonne, arrêter l'expérience (après avoir recueilli 8 à 9 fractions de couleur différente). Laisser évaporer un peu le solvant sous la hotte pour concentrer les fractions.

Analyser les fractions par chromatographie sur couche mince, en déposant au même endroit plusieurs gouttes de chaque échantillon car les solutions sont très diluées.

A l'aide des chromatogrammes obtenus, déterminer quels sont les colorants (a, b, c ..... ) présents dans chaque fraction.

Comparer l'ordre dans lequel les colorants sont sortis de la colonne, avec l'ordre dans lequel ils apparaissent sur le chromatogramme de l'extrait de paprika.

Eluant pour la colonne : Cyclohexane /Acétate d'éthyle (1 /3)



**Figure 3** : Colonne chromatographique de l'extrait de paprika

## 5. Questions

1. Dessiner le montage à reflux utilisé pour l'extraction du paprika.
2. Indiquer le rôle de la pierre ponce.
3. Préciser le rôle du réfrigérant.
4. Pourquoi le dichlorométhane est-il un bon solvant pour extraire les pigments du paprika? Expliquez en termes de polarité et de solubilité.
5. Pourquoi chauffe-t-on le mélange à 40°C précisément et non à une température plus élevée ou plus basse ? Quel effet pourrait avoir une température d'extraction différente sur le rendement et la qualité de l'extrait obtenu ?
6. D'après le chromatogramme, la couleur du paprika est-elle due à un seul pigment coloré ou à un mélange de divers pigments ? combien de pigments colorés de paprika avez-vous réussi à séparer ? justifier.
7. Reproduire le chromatogramme en indiquant les couleurs des taches. Combien de principaux colorants différents, la poudre de paprika contient-elle ?
8. Calculer les 3 rapports frontaux pour les 3 colorants.

9. Quels groupes fonctionnels présents dans ces trois molécules déterminent leur polarité relative et influencent leur migration chromatographique ?
10. Comment expliquer les différences observées dans l'ordre de séparation des pigments entre la CCM et la chromatographie sur colonne

# Références Bibliographiques

## Ouvrages

- Bayle, J.-P. (2006). *400 manipulations commentées de chimie organique vol.1*. Ellipses.
- Bernard, A.-S., Clède, S., Émond, M., Monin-Soyer, H., & Quérard, J. (2014). *Techniques expérimentales en Chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod (Collection J'intègre).
- Boulekras, N. (2010). *Chimie organique expérimentale : recueil de travaux pratiques à l'usage des étudiants de licence et de master (LMD) en science de la matière, sciences de la nature et de la vie, sciences médicales* (2ème édition). Office des Publications Universitaires.
- Mahuzier, G., & Hamon, M. (1978). *Abrégé de chimie analytique : méthodes de séparation (tome 2)*. Masson.
- Rabasso, N. (2007). *Chimie organique : Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*. De Boeck.
- Vollhardt, K. P. C., & Schore, N. E. (2004). *Traité de chimie organique : 1er et 2e cycles LMD sciences-pharmacie* (4ème édition.). De Boeck.

## Manuels de Travaux Pratiques

- Belhi, Z. (2022). *Polycopie de travaux pratiques de chimie*. Université Tahri Mohammed-Béchar.
- Fisli, H. (2016). *Polycopie de TP chimie générale et organique*. Université 8 Mai 1945 Guelma.
- Ouagued, M. (2021). *Polycopie TP Chimie 1*. Université Hassiba Benbouali de Chlef.

## Sites internet

1. Montage à reflux : <https://www.mutuelle-mbtp.com/zoom-prevention-btp-risques-chimiques/> (Consulté le 01/03/2025)
2. Montage de filtration sous vide : [https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf) (Consulté le 01/03/2025)
3. Montage de filtration simple : [https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsnw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf) (Consulté le 01/03/2025)

4. Banc Kofler : [https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2\\_Fiche\\_TP\\_-\\_Techniques\\_de\\_base\\_en\\_chimie\\_organique\\_-\\_fiche.pdf](https://v-assets.cdnsw.com/fs/Root/ei6gx-LC2_Fiche_TP_-_Techniques_de_base_en_chimie_organique_-_fiche.pdf) (Consulté le 01/03/2025)
5. Table de données spectroscopiques – Spectres IR :  
<http://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro/co/spectro.html> (Consulté le 01/03/2025)
6. Extraction liquide-liquide :  
[http://www.zysman\\_colman.com/courses/chm302/Extraction.pdf](http://www.zysman_colman.com/courses/chm302/Extraction.pdf) (consulté le 14 /05/ 2021).