

Unité 2 : Extraction, séparation et identification des espèces chimiques

Objectifs :

➤ Savoirs

- A l'aide d'un tableau de données (températures de changement d'état, solubilités, masses volumiques), à pression atmosphérique et pour une température connue :
 - Prévoir l'état physique d'une espèce chimique ;
 - Choisir un solvant approprié pour faire une extraction ;
 - Prévoir le liquide surnageant dans un système constitué de deux liquides non miscibles.

➤ Savoir-faire

- Reconnaître et nommer la verrerie de laboratoire.
- Utiliser une ampoule à décanter, un dispositif de filtration, un appareil de chauffage dans les conditions de sécurité.
- Mettre en œuvre une technique d'extraction
- Interpréter les informations de l'étiquette d'un flacon (risques, sécurité, paramètres physique).
- S'informer sur les risques et les consignes de sécurité à respecter lors des manipulations, en particulier des solvants organiques.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince.

Introduction

Ce que l'on recherche lorsque l'on fait du thé, c'est le goût et les arômes qui sont contenues dans les feuilles. Pour obtenir un bon thé, il faut faire passer ces substances des feuilles à l'eau (elles sont donc solubles dans l'eau)

Le chimiste dira que l'on a extrait les colorants et arômes du thé par un solvant (l'eau).

Nous allons voir dans ce cours quelques techniques d'extractions.

Qu'est ce qu'une extraction



I. Techniques d'extractions

On dit qu'on réalise l'extraction d'une espèce chimique contenu dans un mélange si on parvient à le faire sortir de ce mélange. Donc l'extraction consiste à retirer (extraire) une ou des espèces chimiques d'un produit (mélange) solide ou liquide.



Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

Au cours de l'histoire, de nombreuses techniques ont été utilisées. Dans la suite, nous allons mettre en œuvre et étudier deux techniques très utilisables dans les laboratoires de chimie :

- Extraction par solvant
- Extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau (hydrodistillation)

1. Extraction par solvant

a. Principe

L'extraction par solvant consiste à dissoudre l'espèce chimique recherchée dans un solvant. Celui-ci peut être de l'eau mais généralement il s'agira des solvants organiques volatiles comme cyclohexane, toluène, éther, acétone

b. Choix du solvant

- Le solvant est choisi dans lequel l'espèce chimique à extraire est très soluble.
- Le solvant doit être volatil (qui s'évapore facilement c'est à dire a une température d'ébullition basse) : il faut choisir le solvant le plus volatil pour récupérer l'extrait seul.

2. Extraction par l'entraînement à la vapeur ou hydrodistillation

La technique consiste à faire bouillir un mélange d'eau et du produit à extraire, puis on le condense dans un réfrigérant.

Il s'agit de la distillation d'un mélange d'eau et d'un produit naturel. Lorsque l'on chauffe ce mélange, les arômes et les odeurs du produit (huile essentielle) naturel sont entraînés par la vapeur d'eau. Il suffit alors de condenser les vapeurs qui se dégagent par un réfrigérant afin de récupérer les arômes.

Le liquide que l'on obtient est appelé distillat qui comporte deux phases :

- Une phase aqueuse qui est de l'eau
- Une phase organique qui consiste de l'huile essentielle.

3. Mode opératoire de l'extraction d'une espèce chimique.

Le but : Extraction de l'huile essentielle des fleurs de lavande qui présente l'odeur de lavande. Cette huile est un mélange dont le principal constituant est l'acétate de linalyle.

Etape 1 : Extraction par l'entraînement à la vapeur ou hydrodistillation

Montage expérimental : schéma de montage.

Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

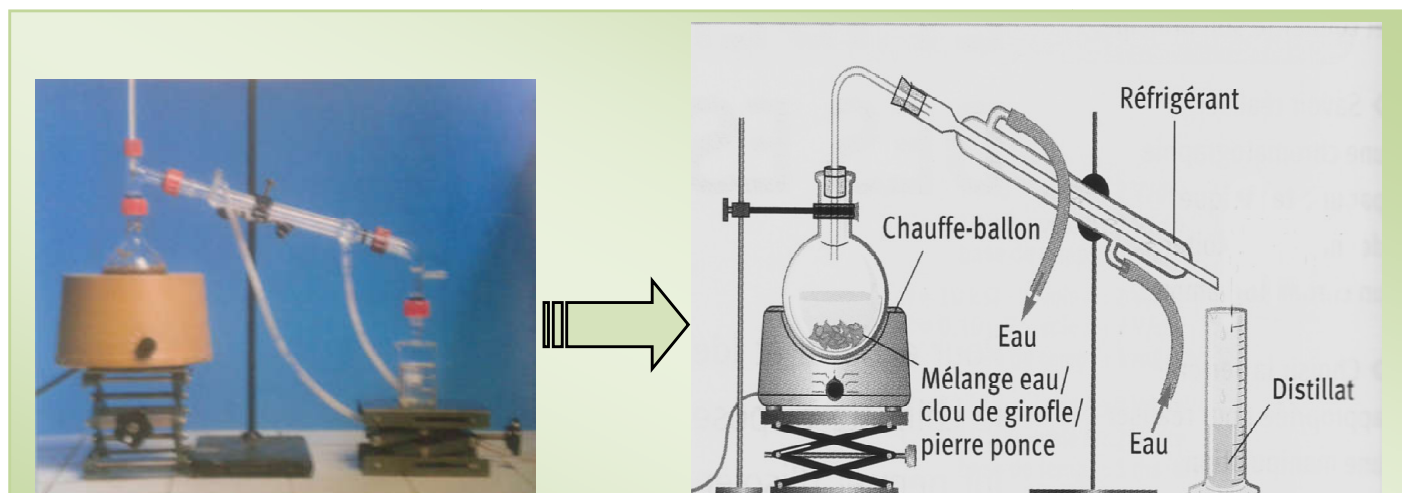
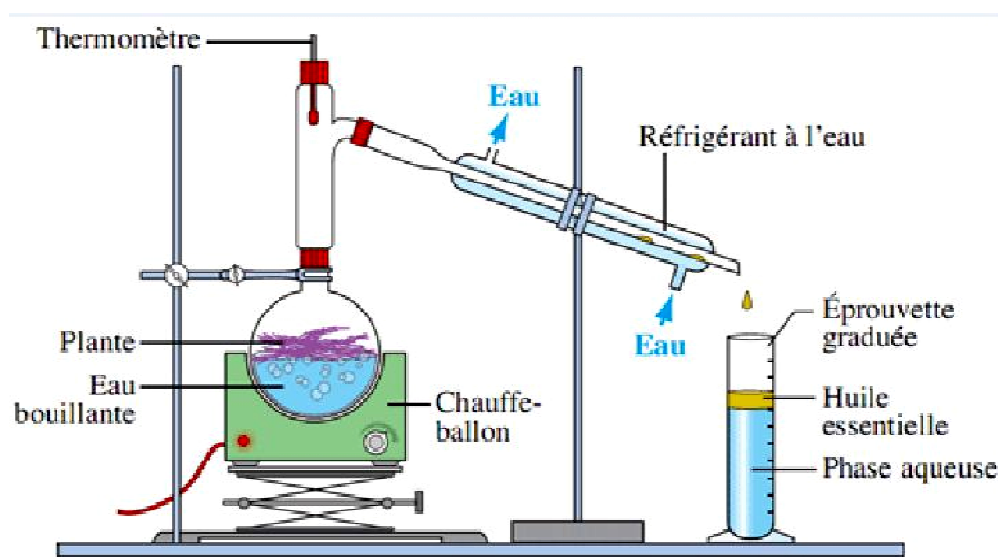


Fig. 1. montage d'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle des fleurs de lavande. Le ballon contient des fleurs de lavande (ou autre produit organique naturel) et de l'eau. Il est relié à un réfrigérant descendant dont le rôle est de condenser les vapeurs qui y arrivent. Le produit obtenu s'appelle le distillat.



En se vaporisant, l'eau entraîne avec elle les huiles essentielles contenues dans le produit brut. Les vapeurs arrivent dans le réfrigérant. Elles se condensent, c'est-à-dire qu'elles passent de l'état vapeur à l'état liquide, formant le distillat qui contient de phase aqueuse (l'eau) et phase organique (l'huile essentielle).

Etape 2 : Relargage

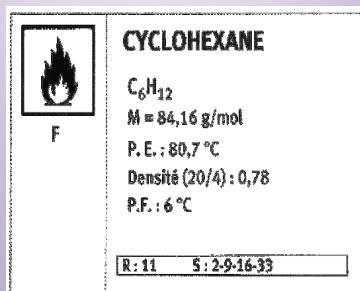
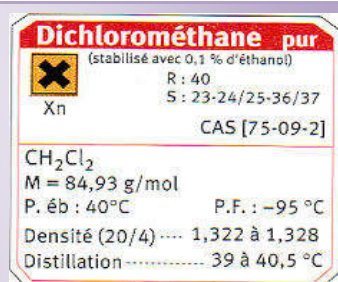
L'huile essentielle est très peu soluble dans l'eau salée que dans l'eau.

Le relargage consiste à rendre des composés organiques moins solubles dans l'eau en ajoutant du chlorure de sodium (le NaCl favorise la séparation des deux phases).

Après relargage, l'extraction sera plus facile.

Etape 3 : Extraction par solvant

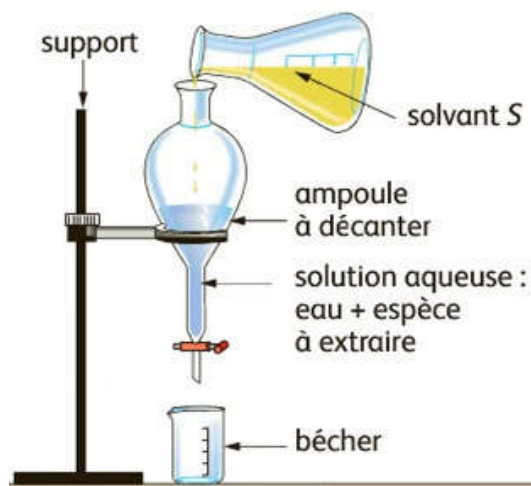
Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie



Etiquettes de quelques solvants organiques : Dichlorométane et cyclohexane

- On introduire (on verse) le distillat dans une ampoule à décanter et on ajoute de cyclohexane. Le cyclohexane est un solvant organique volatil non miscible avec l'eau dans lequel l'huile à extraire est très soluble.

a Introduction du solvant

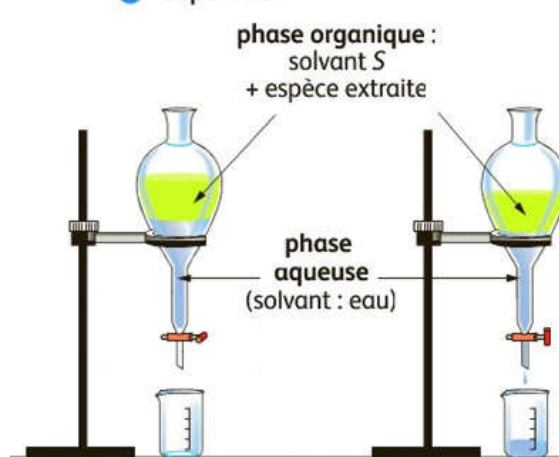


- On bouche l'ampoule à décanter puis on agite en ouvrant régulièrement le robinet de l'ampoule pour laisser s'échapper les gaz qui peuvent se former au cours de l'opération puis on laisse reposer.
- On sépare la phase organique (huile essentiel+cyclohexane) de la phase aqueuse (l'eau+sel)
- On distingue entre les phases par la densité. La phase organique est moins dense que l'eau donc elle se place au dessus et la phase aqueuse au dessous.

b Extraction



c Séparation



Après avoir évacué la phase aqueuse, on recueille la phase organique, puis on élimine l'eau restante en ajoutant le carbonate de potassium. Finalement, après filtrage, on récupère la solution

Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés physiques de quelques solvants organiques.

Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

| | Eau | Cyclohexane | éthanol | Dichlorométhane |
|--------------------------------------|--------|-------------|------------|-----------------|
| Densité | 1 | 0,78 | 0,8 | 1,33 |
| Température d'ébullition °C | 100 | 80,7 | 78 | 40 |
| Solubilité d'essence dans ce solvant | faible | Très bonne | Très bonne | faible |
| Miscibilité avec l'eau | **** | nulle | Très bonne | nulle |

II. Techniques de séparations et d'identifications

1. Chromatographie sur couche mince CCM

La chromatographie est une technique physique permet de séparer et identifier les espèces chimiques constituant un produit.

Il existe différents types de chromatographies. Dans la suite, nous allons réaliser seulement la technique de chromatographie sur couche mince, noté CCM.

a. Principe

- ❖ Le mélange est fixé sur un support appelé phase stationnaire (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium).
- ❖ Le mélange est entraîné par un solvant approprié (phase mobile ou éluant) qui migre par capillarité sur la plaque. Les constituants du mélange se séparent par migration différentielle : chacun d'eux est d'autant plus entraîné par l'éluant qu'il est plus soluble dans celui-ci et moins adsorbé sur la phase stationnaire.

b. Révélation

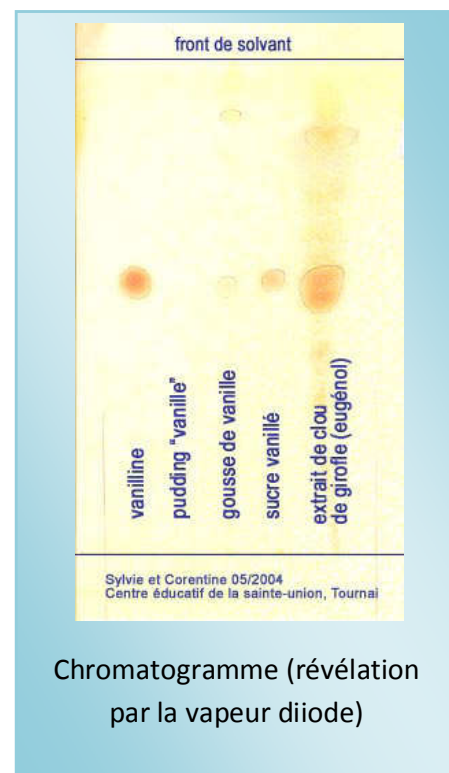
Après migration les taches doivent être révélées ; c'est la détection qui peut se faire soit :

- ❖ Par immersion dans un bain de permanganate de potassium.
- ❖ Par pulvérisation de vapeur de diiode.
- ❖ Par observation à la lumière UV (Ultra Violet) si la plaque de silice comporte un indicateur de fluorescence.

c. Chromatogramme et rapport frontal.

Le résultat de la chromatographie s'appelle le chromatogramme.

Le rapport frontal, noté R_f , est caractéristique d'un produit dans un éluant donné et pour une phase stationnaire donnée.



Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

$$R_f = \frac{\text{hauteur de migration}}{\text{Hauteur de front de solvant}}$$

$$R_f = \frac{h}{H}$$

On mesure la hauteur H parcourue par le solvant et la hauteur h atteinte par chaque tâche.

Analyse de chromatogramme :

- Chaque tâche dans le chromatogramme correspond une seule espèce chimique.
- Si l'échantillon à analyser est séparé à plusieurs tâches, on dit qu'il contient d'espèces chimiques différentes.
- Deux tâches ou plus présentant le même rapport frontal ou la même hauteur par rapport à la ligne de dépôt (de base) sur la même plaque sont identiques.

2. Caractéristiques physiques

Une espèce chimique (corps pur) est caractérisée par des valeurs déterminées de certaines grandeurs physiques liées à cette espèce.

a. La couleur

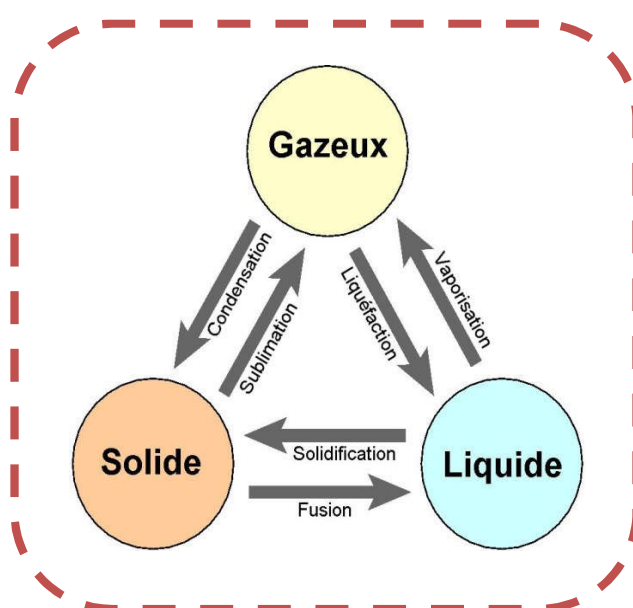
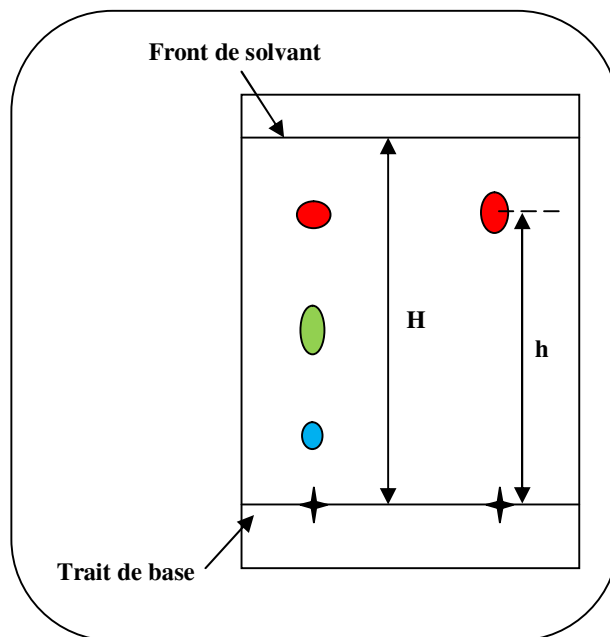
En général ; la couleur seule ne permet pas d'identifier un corps mais, quelquefois, la couleur bien particulière d'un corps permet de le classer à l'intérieur d'une catégorie précise d'espèces chimiques.

b. Les températures de fusion et d'ébullition

- La température de fusion θ_f d'une espèce chimique est la température à laquelle elle passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique.
- La température d'ébullition θ_{eb} d'une espèce chimique est la température à laquelle elle passe de l'état liquide à l'état vapeur sous la pression atmosphérique

Exemple : l'eau a une température d'ébullition $\theta_{eb} = 100^\circ\text{C}$ et température de fusion $\theta_f = 0^\circ\text{C}$

c. La densité



Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

La densité est égale au rapport de la masse m de 1,0 L de l'espèce chimique à la masse m' de 1,0 L d'une autre substance choisie comme référence (l'eau dans le cas des liquides et des solides et l'air dans le cas des gaz). La densité est un nombre sans unité.

$$d = \frac{m}{m'}$$

La densité de l'eau est vaut 1.

- Si la densité d'une espèce est plus grande que 1. On dit que l'espèce est plus dense que l'eau.
- Si la densité d'une espèce est moins grande que 1. On dit que l'espèce est moins dense que l'eau.
- d. La masse volumique

La masse volumique d'une espèce chimique est égale le rapport de sa masse m à son volume V :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

L'unité de la masse volumique au système international est kg.m^{-3} . Nous utilisons aussi l'unité g/L ou g/cm^{-3} .

e. La solubilité

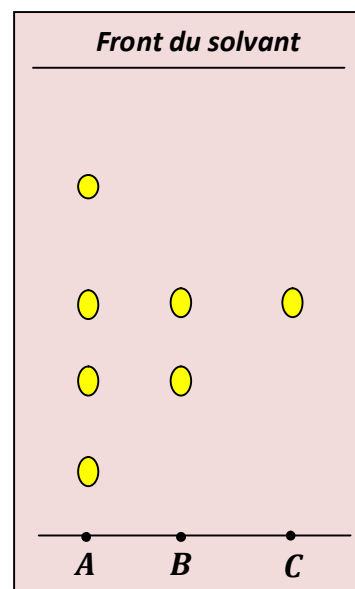
La solubilité d'une espèce chimique est la masse maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre pour obtenir 1,0L des solutions ; elle s'exprime en g.L^{-1} .

Exercice : on désire faire l'analyse d'une eau de toilette citronnée. On procède par chromatographie en utilisant trois substances :

- L'eau de toilette ;
- Une huile essentielle extraite de l'écorce d'un citron non traité et bien mûr ;
- Une espèce chimique pure : le citral.

Le chromatogramme obtenu est représenté ci-contre.

Les échantillons sont repérés par des lettres : A (eau de toilette), B (huile essentielle de citron), C (citral).



- a) Quels sont, parmi les produits utilisés, les produits purs ?
- b) Existe-t-il des constituants communs à l'eau de toilette et au citron ? si la réponse est oui, calculer le rapport frontal de ces constituants en utilisant le chromatogramme.
- c) Calculer le rapport frontal du citral. Conclure.

Cours de chimie de tronc commun scientifique et technologie

Exercice

1. On réalise, en général, la chromatographie sur couche mince de plusieurs échantillons. Repérer avec soin chacun d'eux.
2. Observer la répartition des taches.
 - Si le chromatogramme ne comporte qu'une seule tache, l'échantillon est une espèce chimique pure.
 - Si le chromatogramme comporte plusieurs taches, l'échantillon contient plusieurs espèces chimiques (c'est un mélange).
3. Calculer les rapports frontaux. La hauteur de migration h d'une espèce et la distance H parcourue par le solvant se mesurent à partir de la ligne de base et vérifient la relation :

$$R_f = \frac{h}{H} \text{ (sans unité)}$$
- Si deux chromatogrammes comportent une tache à la même hauteur, ils contiennent la même espèce chimique.

Solution

- a) L'eau de toilette et l'huile essentielle extraite de l'écorce de citron donnent plusieurs taches : ce sont des mélanges. Le citral ne donne qu'une seule tache : c'est la seule espèce chimique pure.
- b) L'eau de toilette et le citron donnent deux taches à la même hauteur de migration. Ces deux produits ont donc deux constituants communs.

Le front du solvant est situé à 6,0 cm de la ligne de base : $H=6,0$ cm.

Conclusion : l'un des constituants communs à l'eau de toilette et à l'huile essentielle d'écorce de citron et le citral.

Les taches communes sont situées à 3,0 cm et 2,0 cm de cette ligne.

Les rapports frontaux valent :

$$R_{f_1} = \frac{3,0}{6,0} = 0,50 ; R_{f_2} = \frac{2,0}{6,0} = 0,33$$

- c) La tache du citral est située à la même hauteur que la tache du premier constituant commun à l'eau de toilette et au citron. Il a donc le même rapport frontal : $R_f = 0,50$.