

Extraction, séparation et identification des espèces chimiques

إستخراج وفصل الانواع الكيميائية والكشف عنها



+ Situation-problème :

Depuis l'antiquité les hommes extraient des substances animales ou végétales : des colorants, des médicaments, des parfumes ...

- Comment pouvons-nous extraire des substances chimiques d'un milieu solide ou liquide ?
- Qu'est-ce qu'une extraction ?
- Quelles sont différentes techniques d'extraction et de séparation ?

+ Objectifs :

- Connaître quelques techniques d'extraction des espèces chimiques
- connaître le principe d'une extraction par solvant ou par entraînement à la vapeur
- savoir utiliser un tableau de données pour choisir un solvant extracteur approprié ou définir un protocole expérimental
- savoir s'informer sur les dangers des solvants et les consignes de sécurité
- connaître le principe de la chromatographie
- connaître quelques méthodes d'identification et de caractérisation d'une espèce chimique

I. Différentes techniques d'extraction

1. Définition

Une **extraction** consiste à **extraire**, c'est-à-dire à **retirer / à prélever**, une ou des espèces chimiques d'un milieu solide ou liquide

Les espèces chimiques obtenues après extraction constituent **l'extrait** dans le cas d'un extrait de produit naturel, on parle souvent **d'essence**.

2. Historique des techniques d'extraction et de séparation

Une espèce chimique peut être extraite par :



- ❖ **Le pressage** : consiste à **presser** les fruits ou les plantes pour en extraire le jus, l'huile. **Exemples** : Le jus d'orange, l'huile d'olive....
- ❖ **L'enfleurage** : c'est une technique qui permet **d'extraire les parfums des fleurs très (comme le jasmin par exemple) fragiles** par dissolution dans des graisses
- ❖ **La macération** : c'est une technique au cours de laquelle, **on immerge** pendant une longue durée des matières végétales ou animales dans un liquide froid afin d'en extraire les espèces chimiques solubles dans ce liquide, c'est une **extraction par solvant**. **Exemple** : macération des fruits dans l'alcool
- ❖ **L'infusion** : c'est une technique au cours de laquelle, on verse de **l'eau bouillante** sur des feuilles ou des fleurs pour **libérer leurs arômes**. **Exemple** : préparation du thé
- ❖ **La décoction** : c'est une technique au cours de laquelle, on immerge les parties les plus dures des plantes : racines, graines, écorce, bois, qui demandent une extraction plus forte que l'infusion, dans de **l'eau froide**, puis **on porte l'ensemble à ébullition**. Exemple : **décoction d'écorce de noyer servant à la teinture ; décoction de prêle servant**
- ❖ **La filtration** : c'est une technique de séparation, elle permet **de séparer les constituants d'un mélange solide-liquide**, elle est très utilisée pour retirer de grosses particules d'un liquide, mais laisse souvent passer les plus petites

II. Extraction par solvant : Extraction liquide-liquide

1. Définitions :

Densité d : La densité d'un corps liquide ou solide est égale au quotient de sa masse volumique par la masse volumique de l'eau, dans les mêmes conditions de température et de pression.
$$d(X) = \frac{\rho(X)}{\rho_0(\text{eau})}$$

Solubilité S : La solubilité d'un composé (appelé soluté) est la quantité maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier, à une température donnée, dans un litre de solvant :
$$s(X) = \frac{m_{\max}(X)}{V(\text{eau})}$$

Miscibilité : Des liquides sont **non-miscibles** entre eux lorsque leur mélange est hétérogène (il se forme des phases distinctes).

Des liquides sont **miscibles** entre eux lorsque leur mélange est homogène (il se forme une phase unique).

2. Principe

- **L'extraction par un solvant** : c'est une technique qui permet **d'extraire une espèce chimique d'un milieu solide ou liquide** par **solubilisation** dans un solvant appelé **solvant extracteur**
- **Exemple : Extraction liquide-liquide** : consiste à **extraire une espèce chimique dissoute dans un solvant (solvant de départ) à l'aide d'un autre solvant (solvant extracteur)**
- cette technique s'appuie sur les notions de **densité**, de **solubilité** et de **miscibilité**
- Généralement **le solvant initial est l'eau**, **le solvant extracteur est le solvant organique** (issu de la chimie du pétrole). Ex : **le pentane, le cyclohexane, le dichlorométhane ...**

3. Choix du solvant

Lors d'une extraction liquide-liquide, le choix du solvant extracteur répond à quatre critères :

- ✓ L'espèce chimique à extraire doit être **plus soluble** dans le **solvant extracteur** (solvant organique) que dans le solvant de départ (l'eau)
- ✓ Le solvant extracteur (solvant organique) doit être **non miscible avec le solvant de départ (l'eau)**
- ✓ Le solvant extracteur **ne doit pas réagir chimiquement avec l'espèce à extraire**
- ✓ Le solvant extracteur doit être **volatil**, c'est-à-dire que sa température d'ébullition doit être basse.

3. Réalisation et Protocole expérimental

Pour réaliser une extraction liquide-liquide au laboratoire, on utilise **une ampoule à décanter**.

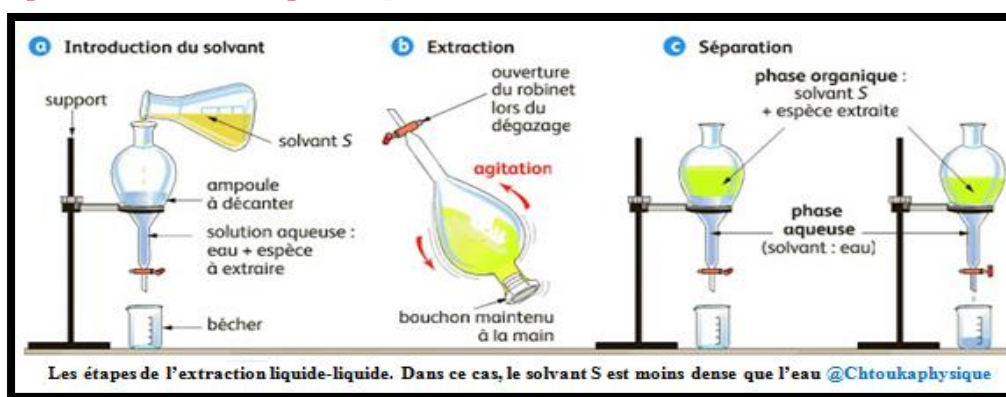
Après **agitation** puis **décantation**, deux phases apparaissent qui peuvent être séparées.

L'une des phases est constituée **du solvant extracteur** contenant **l'extrait**, c'est-à-dire **la phase organique**. L'autre est **la phase aqueuse**.

Pour déterminer quelle est **la phase surnageante**, on compare **les densités** des deux phases.

Dans un mélange de **deux liquides non miscibles**, le **liquide surnageant** est celui qui a la plus **faible densité**.

Voici les étapes de l'extraction liquide-liquide



❖ Etape 1 : Introduction du solvant

- Fermer le robinet de l'ampoule à décanter et placer un récipient collecteur en dessous (erlenmeyer ou bécher)
- Introduire le mélange aqueux et le solvant d'extraction S

❖ Etape 2 : Extraction

- Agiter l'ensemble. De temps en temps dégazer en ouvrant le robinet et en maintenant l'ampoule à décanter tête en bas. L'espèce à extraire initialement dans le mélange aqueux est alors transférée dans le solvant d'extraction S

❖ Etape 3 : séparation

- Replacer l'ampoule à décanter sur son support et retirer le bouchon. Deux phases liquides décantent. Le solvant qui a la plus grande densité est situé sous l'autre solvant. Récupérer la phase la plus dense dans un bécher en ouvrant le robinet, puis en le fermant avant que l'autre solvant ne coule. Récupérer l'autre phase dans un autre récipient en ouvrant de nouveau le robinet

4. Application : Extraction du diiode dans une solution de l'eau iodée

❖ Exercice d'application 1 : Extraction du diiode dans une solution de l'eau iodée

Activité : On désire extraire le diiode de l'eau iodée. La solubilité du diiode dans différents solvants est donnée dans le tableau suivant:

Solvant	eau	alcool	éther	benzène
Solubilité du diiode(g.L^{-1})	0,3	250	250	140
densité	1,0	0,80	0,71	0,88
Température d'ébullition	100°C	78°C	35°C	80°C

On dispose en outre des informations suivantes:

- L'alcool est miscible à l'eau.
- L'éther et le benzène ne sont pas miscibles à l'eau.

1. Quel solvant vaut-il mieux choisir pour extraire le diiode de l'eau iodée? Justifier la réponse.
2. Décrire le protocole expérimental de cette extraction en faisant un schéma (verrerie à utiliser)
3. On verse $m = 400\text{g}$ de diiode solide dans un volume $V = 0,5\text{L}$ d'alcool, quelle masse m' de diiode reste sous forme solide? Pourquoi?

❖ Interprétation :

1. Prendre un solvant qui ne soit pas miscible à l'eau pour obtenir 2 phases distinctes : il faut prendre soit l'éther soit le benzène
Choisir le solvant pour lequel la solubilité du diiode soit maximale : la solubilité de l'éther est supérieure à celle du benzène, $250\text{g.L}^{-1} > 140\text{g.L}^{-1}$
Pour ces 2 raisons on prendra l'éther pour extraire l'iode de l'eau iodée

2. Les étapes de l'extraction

Étape 1 : mélanger l'éther et la solution de diiode dans une ampoule à décanter

Étape 2 : boucher et agiter pour mélanger les 2 phases

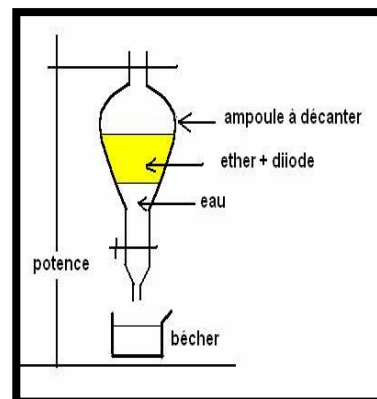
Étape 3 : laisser décanter les 2 phases se séparent, le diiode plus soluble dans l'éther se retrouve dans la phase organique supérieure, puisque l'éther est moins dense que le l'eau $d_{\text{ether}} < d_{\text{eau}}$

Étape 4 : déboucher, ouvrir le robinet, éliminer la phase aqueuse (solvant eau) et récupérer la phase organique contenant le diiode dans un autre béccher

3. La masse maximale pouvant être dissoute dans $V = 0.5\text{L}$ est :

$$s(I_2) = \frac{m_{\max}(I_2)}{V(\text{alcool})} \rightarrow m_{\max}(I_2) = s(I_2) \cdot V(\text{alcool}) = 125\text{g}$$

Il reste sous forme solide une masse $m' = m - m_{\max} = 400 - 125 = 275\text{g}$



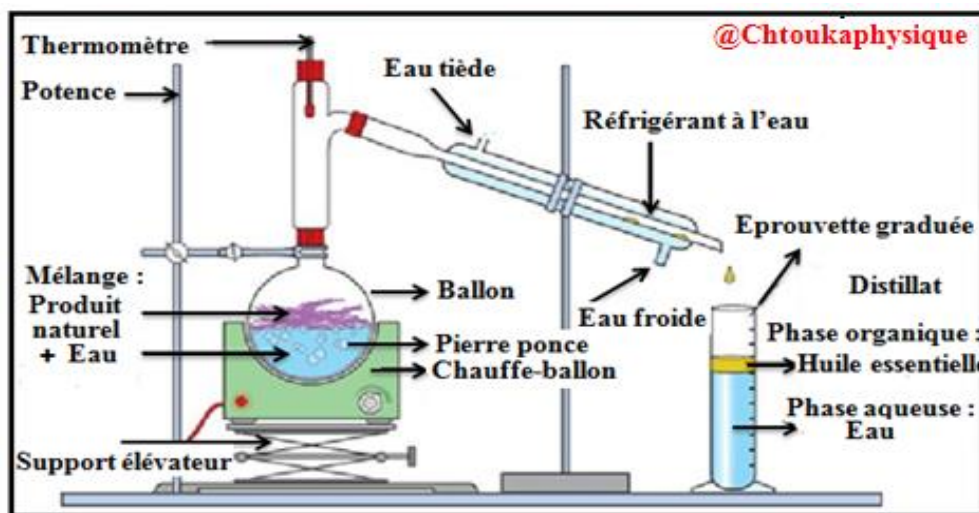
III. L'hydrodistillation :

1. Principe :

- **L'hydrodistillation** est une méthode d'extraction dont le rôle est d'entraîner les composés volatiles des produits naturels avec la vapeur d'eau.

2. Réalisation et Protocol expérimental:

- Au laboratoire, l'hydrodistillation s'effectue avec le montage présenté sur le document ci-dessous.



- Lorsqu'on chauffe le ballon qui contient un mélange d'eau et d'un produit naturel (des plantes ou des fruits), on provoque l'éclatement des cellules renfermant les substances odorantes. Ces substances odorantes sont assez volatils et peuvent être entraînées par de la vapeur d'eau. La vapeur qui se dégage est condensée dans le réfrigérant afin de la ramener à l'état liquide et de récupérer les arômes.
- Le liquide obtenu, appelé distillat, contient deux phases :
 - ✓ Une phase organique : c'est l'huile essentielle (phase très parfumée contient des arômes)
 - ✓ Une phase aqueuse : l'eau

Pour récupérer l'huile essentielle, on a recours à une extraction liquide-liquide

3. Application : Extraction de l'huile essentielle de la lavande

❖ **Activité** : Pour extraire l'huile essentielle de la lavande, on utilise le montage d'hydrodistillation donné ci-contre

- Peser 50g de fleurs de lavande et les introduire dans le ballon 500 ml
- Ajouter 100 mL d'eau distillée à l'aide d'une éprouvette graduée et quelques grains de pierre ponce afin d'homogénéiser la température dans le mélange.

- Réaliser le montage d'hydrodistillation puis mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant.
- Porter le mélange à ébullition.
- Arrêter le chauffage après obtention d'environ 50 ou 60 mL de distillat dans l'éprouvette

1. nommer les différentes parties du montage
2. préciser le rôle de la pierre ponce et du réfrigérant

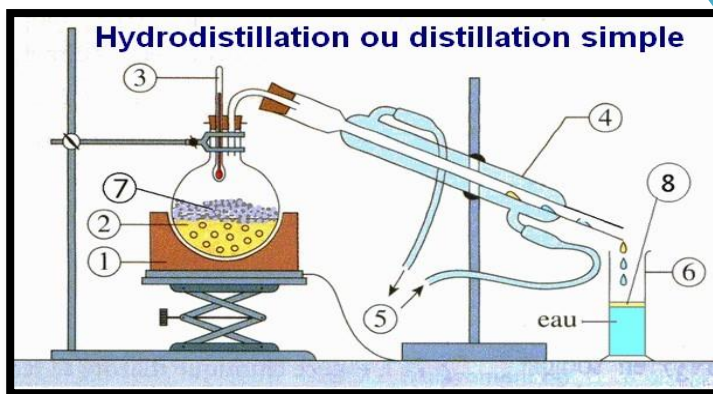
3. pourquoi chauffe-t-on le mélange ?

4. quel est l'aspect du distillat obtenu ?

L'exaction n'est pas totale, car Le distillat obtenu ne permet pas la récupération de l'huile essentielle par simple décantation.

Donc pour améliorer l'extraction nous allons suivre les étapes suivants :

Nous allons extraire cette huile essentielle à l'aide d'un solvant organique: le cyclohexane par exemple



Le relargage : Ajouter 3 g de sel (chlorure de sodium NaCl) au distillat. Agiter avec une tige de verre pour bien dissoudre le sel dans l'eau.

Extraction : Réaliser l'extraction au cyclohexane dans l'ampoule à décanter (utiliser environ 15 mL ce cyclohexane). et récupérer la phase organique dans un bécher.

Filtration : Après l'extraction, la solution d'huile essentielle dans le cyclohexane peut contenir un peu d'eau. On la sèche avec du carbonate de potassium anhydre. On filtre ensuite pour enlever le desséchant, puis on recueille le filtrat dans un flacon propre et sec..

Table de données

	Eau salée	Cyclohexane	Huile essentielle de lavande
Densité	1,1	0,78	0,89
Solubilité dans l'eau salée		Nulle	Faible
Solubilité dans le cyclohexane	Nulle		importante

5. A partir des données du tableau, justifier l'addition du chlorure de sodium dans l'eau et l'emploi du cyclohexane comme solvant extracteur
6. Dans l'ampoule à décanter, indiquer la nature des deux phases
7. Quelle phase faut-il recueillir ? justifier
8. Quel est le rôle du carbonate de potassium anhydre ?

❖ Interprétation :

1. Nom de chaque élément du montage :
1 . Chauffe-ballon 2 . Mélange réactionnelle / eau en ébullition 3 . Thermomètre 4 . Réfrigérant à eau 5 . Arrivée et sortie de l'eau 6 . Eprouvette graduée 7 . Fleur de lavande 8 . Huile essentielle de lavande / essence de lavande
2. Le rôle, le rôle de la pierre ponce :
La pierre ponce permet de homogénéiser (régulariser) la température du mélange en favorisant la formation des bulles d'air au sein du mélange
Le rôle et du réfrigérant :
- Eviter les pertes par évaporation des réactifs et des produits
- Permet de condenser la vapeur d'eau et les composés organiques qui se dégagent du ballon
3. Nous chauffons le mélange pour détruire les cellules végétales relâchant les substances odorantes .ces substances odorantes sont assez volatils et peuvent être entraînées par de la vapeur d'eau
4. Le distillat est composé de deux phases : phase aqueuse : l'eau et phase organique : huile essentielle qui surnage . le distillat a l'odeur de lavande
5. La solubilité de l'essence de lavande est plus faible dans l'eau salée que l'eau. Donc on va ajouter de sel au distillat pour diminuer la solubilité et bien séparer l'essence de lavande de l'eau salée
On peut choisir le cyclohexane comme solvant extracteur car Le cyclohexane n'est pas miscible avec l'eau salée et L'essence de lavande est très soluble dans le cyclohexane que dans l'eau salée .
6. Après la décantation : deux phases apparaissent :
la phase organique (en haut) contient d'huile essentielle de lavande et cyclohexane .
la phase aqueuse (en bas) contient de l'eau et du sel . La phase organique se trouve en haut de l'eau salée car le cyclohexane est moins dense que l'eau salée $d = 0,78 < 1,1$

7. Il faut recueillir la phase organique qui contient l'huile essentielle de lavande
8. La solution d'huile essentielle dans le cyclohexane peut contenir un peu d'eau . on la séchera avec du carbonate de potassium anhydre. pour faire la filtration et et d'enlever le desséchant, afin de recueillir le filtrat (huile essentielle pur) dans un flacon propre et sec

IV. La chromatographie :

1. Définition

La **chromatographie** est une **méthode physique** de **séparation** et d'**identification** des constituants d'un mélange.

Il existe différentes techniques de chromatographie. On se limitera à l'étude de **la chromatographie sur papier** ou sur **couche mince (CCM)**

2. Principe

Pour réaliser une chromatographie sur papier ou sur couche mince , on utilise :

- ✓ Un **solvant** ou un **mélange de solvants** appelé **éluant** ou **phase mobile** .
- ✓ Un **support solide fixe**, appelé **phase fixe**

la **phase fixe** est une **bande de papier**, ou , **pour CCM**, une **plaque d'aluminium recouverte d'une fine couche de silice**.

❖ Voici les éléments d'une CCM

- **La cuve chromatographique** : un récipient en verre de forme variable, fermé par un couvercle étanche ; dans lequel on place un **éluant**
- **La phase stationnaire liée au support** : gel de silice sur un support d'aluminium ou de plastique (**phase fixe**)
 - **L'éluant** : un **solvant pur** ou un **mélange (phase mobile)**
- **L'échantillon à analyser**

❖ principe

L'éluant est placé au fond d'une cuve à chromatographie. puis on dépose sur la phase fixe une goutte de la solution. La phase fixe est mise à tremper dans l'éluant. Au cours de **l'éluion**, l'éluant , grâce au phénomène de **capillarité** , monte à la surface de la plaque. On dit qu'il **migre**. Il entraîne avec lui les différents constituants du mélange. Le résultat d'une chromatographie est un **chromatogramme**. sur celui-ci, on observe des taches à des hauteurs différentes par rapport à la ligne de dépôt. Ce sont les différents constituants du mélange. **Ils sont séparés**.

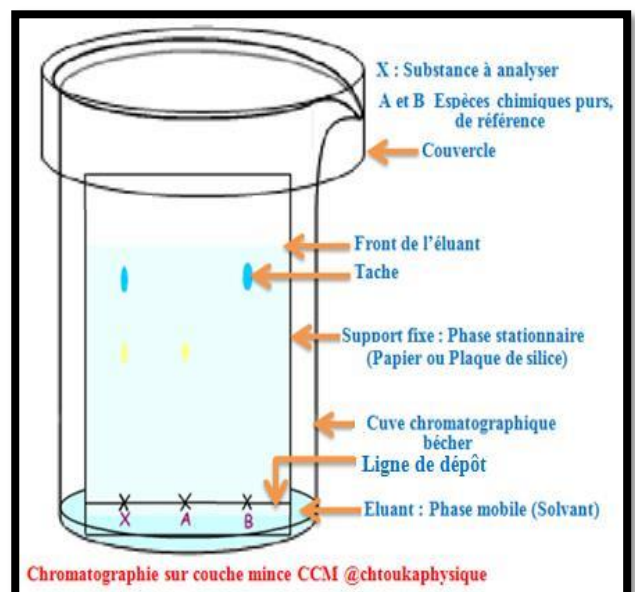
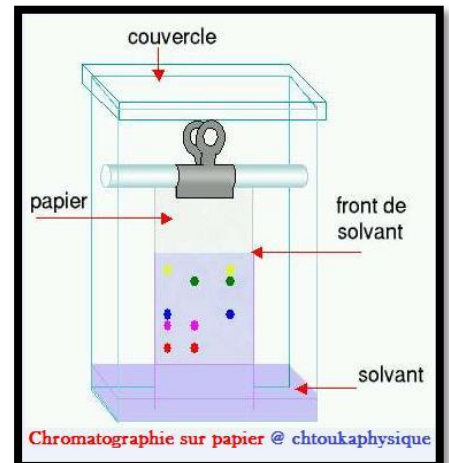
➤ **Les différentes espèces chimiques** constituant le mélange **migrent à des vitesses différentes**.

Plus une espèce chimique **est soluble** dans l'éluant, plus elle est entraînée rapidement, donc plus elle migrera haut. Inversement, une espèce chimique peu soluble migrera peu.

➤ **Le choix de l'éluant est donc important**

3. Réalisation et protocole expérimental

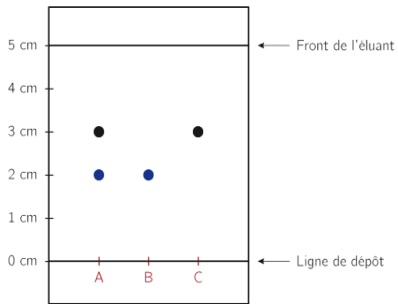
La CCM se déroule en quatre étapes : **préparation de la cuve, préparation de la plaque, éluion et révélation**



Préparation de la cuve	Préparation de la plaque	Eluion	Révélation
<ul style="list-style-type: none"> - Placer l'éluant au fond d'une cuve à chromatographie - Fermer la cuve à l'aide d'un couvercle afin d'éviter l'évaporation du solvant 	<ul style="list-style-type: none"> - découper une plaque chromatographique aux dimensions raisonnables - Tracer au crayon à papier un trait à 1 cm du bas de la plaque. - Sur ce trait marquer les petits points régulièrement 	<ul style="list-style-type: none"> - Introduire la plaque verticalement dans la cuve en veillant à ce que le niveau de départ du solvant soit inférieur à la ligne des dépôts - Mettre en place le couvercle - Laisser migrer le solvant le plus haut 	<ul style="list-style-type: none"> - Sortir le chromatogramme de la cuve. Le placer horizontalement - Tracer immédiatement la ligne correspondant au front du solvant avec la pointe du crayon - Sécher le chromatogramme au sèche-cheveux - Entourer au crayon les différents spots obtenus • Si les taches sont invisibles (incolores) on utilise les méthodes de révélation suivantes : <ul style="list-style-type: none"> ❖ Révélation aux vapeurs de diiode : <ul style="list-style-type: none"> - on place la phase fixe dans un flacon rempli de vapeurs de diiode , Les taches apparaissent ❖ Révélation au permanganate

	espacés où seront déposés les taches. - Déposer à l'aide d'une micropipette (ou pipette Pasteur) les solutions sur chaque point.	possible - Arrêter la CCM lorsque le front d'éluant est arrivé à 1 cm du haut de la plaque	- on plonge la phase fixe dans une cuve remplie d'une solution de permanganate de potassium ❖ Révélation aux ultraviolets - on place la phase fixe sous une lampe à UV. Les différentes taches correspondant aux constituants du mélange apparaissent. En l'absence de rayonnement, on ne voit rien
--	---	---	--

4. Exploitation de chromatogramme : Rapport frontal

Exemple : Activité	R _f Rapport frontal
<p>La figure ci-contre présente un chromatogramme</p> <p>1. Calculer le rapport frontal des espèces chimiques B et C</p> <p>2. Que constatez-vous ?</p> <p>❖ Interprétation :</p> <p>1. Pour A : $R_B = \frac{2}{5} = 0,4$; pour C: $R_C = \frac{3}{5} = 0,6$</p> <p>2. D'après le chromatogramme ci-dessus on constate que :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les corps B et C sont différents car $R_B \neq R_C$ • Le corps B et C sont des corps purs puisque chacune d'espèces chimiques ne donne qu'une seule tache • Par contre le corps A est corps composé de deux espèces chimiques puisque il présente deux taches ; une des espèces migre au même niveau que A et l'autre a même hauteur que C donc il contient les espèces chimiques A et C 	 <p>Le rapport frontal R_f d'une espèce chimique, dans un éluant donné, est défini par</p> $R_f = \frac{h_{\text{espèce}}}{H_{\text{éluant}}}$ <p>avec</p> <ul style="list-style-type: none"> - $h_{\text{espèce}}$: hauteur atteinte par l'espèce étudiée - $H_{\text{éluant}}$: hauteur atteinte par l'éluant

❖ Exploitation de chromatogramme :

- Si le corps étudié ne **présente qu'une tache** après révélation on peut affirmer qu'il est **pur**.
- **En comparant les rapports frontaux des taches** laissées par l'échantillon étudié aux **rapports frontaux des taches laissées par les corps de référence (authentiques)**, il est possible **de déterminer la composition de l'échantillon**.

V. Caractéristiques physiques et chimiques d'espèces chimiques

1. Définition

Toute espèce chimique possède des propriétés physiques et chimiques dont les valeurs lui sont propres. Les caractéristiques physiques et chimiques constituent la carte d'identité de l'espèce chimique. Elles permettent de l'identifier et de la nommer.

2. Exemples

2.1 Températures de changement d'état

La matière existe sous trois **états physiques** : solide, liquide, gazeux.

Le changement d'état d'un corps pur est la transformation physique correspondant au passage d'un état physique à un autre état physique.

❖ Température de fusion :

La température de fusion d'une espèce chimique solide est la température à laquelle elle passe de l'état solide à l'état liquide .

Ex : la température de fusion de l'acide benzoïque est $T_f = 122^\circ\text{C}$.

❖ Température d'ébullition :

La température d'ébullition d'une espèce chimique liquide est la température à laquelle elle passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

Cette température dépend de la pression

Ex : la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique est $T_{\text{eb}} = 10^\circ\text{C}$

2.2 Densité

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme

référence ρ_0 : $d(X) = \frac{\rho(x)}{\rho_0(\text{réf.})}$

Pour les objets solides ou les liquides : le corps de référence est l'eau avec : donc $d(X) = \frac{\rho(x)}{\rho_0(\text{eau})}$

2.3 Solubilité

on appelle **solubilité** d'une espèce chimique la quantité maximale de cette espèce chimique que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant $s(X) = \frac{m_{\text{max}}(X)}{V(\text{eau})}$. **La solubilité s'exprime en g.L⁻¹** .

L'espèce que l'on dissout s'appelle **le soluté** . lorsque la solution n'accepte plus de dissoudre de soluté on dit qu'elle est **saturée**. Plus la solubilité **est grande**, plus on **peut dissoudre de soluté** dans le solvant.