

---

---

# **Polycopie de Cours**

## **Techniques de Séparation en Chimie**

**Rédigés par :**

**Dr. BOUTALEB Miloud**

*Université Dr.Taher Moulay de Saïda*

**Dr. DEBAB Faïza**

*Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès*

## Avant-propos

*Ce polycopié est destiné en priorité aux étudiants de spécialité chimie qui préparent un Master en Sciences de la Matière. C'est un très bon outil pédagogique de référence qui permet aux étudiants de connaître toutes les méthodes et techniques de purification des produits de synthèse. Il est rédigé sous forme de cours détaillés avec des exemples. La présentation des dix chapitres qui le constituent, les nombreuses illustrations et photographies en couleur facilitent l'apprentissage de la séparation des solutés à partir des mélanges chimiques. Ce manuel est présenté avec un style simple qui permet aux étudiants une compréhension rapide.*

*L'objectif réel de cet enseignement est de maîtriser les différentes méthodes de séparation en chimie des solutions pour qu'à la fin l'étudiant soit en mesure de faire tous les calculs et les interprétations nécessaires des phénomènes en solution. Il lui permettra par ailleurs d'acquérir une base solide pour comprendre les mécanismes régissant sur les mélanges en solutions aqueuses en général, et spécifiquement comment peut-on séparer un soluté d'un mélange que ce soit homogène ou hétérogène. Il s'agit aussi de définir toutes les techniques et les méthodes de séparation utilisées au laboratoire afin d'enrichir le savoir-faire et permettre ainsi à l'étudiant d'avoir des résultats fiables et raisonnables pour séparer leurs constituants.*

*Pour plus de détails à propos des phénomènes chimiques évoqués dans ce manuscrit veuillez consulter les références dont on a eu recours et qui sont citées en fin de bibliographie.*

*Nous recevrons avec plaisir toutes les critiques et suggestions destinées à améliorer ce travail.*

## Table des matières

Chapitre I	:	Rappel sur les notions générales.....	Page 03
Chapitre II	:	Séparation par évaporation.....	Page 16
Chapitre III	:	Séparation par décantation.....	Page 21
Chapitre IV	:	Séparation par distillation.....	Page 27
Chapitre V	:	Séparation par recristallisation.....	Page 34
Chapitre VI	:	Séparation par centrifugation.....	Page 38
Chapitre VII	:	Séparation par filtration.....	Page 43
Chapitre VIII	:	Séparation par extraction.....	Page 50
Chapitre IX	:	Séparation par chromatographie.....	Page 64
Chapitre X	:	Séparation par élimination des ions métalliques.....	Page 80
Bibliographie	:	.....	Page 83

## Chapitre I : Rappel sur les notions générales

Nous rappelons les diverses définitions relatives aux notions générales de solutions et mélanges chimiques.

Pour mieux comprendre les phénomènes chimiques il faut bien fixer les définitions des termes suivants : molécule, atome, élément, corps simple et corps composé et qui sont la base de la chimie et fréquemment utilisés par les chimistes. Que signifient-ils ?

Pour obtenir une substance pure, il est souvent nécessaire de la séparer de toutes les autres substances qui l'accompagnent. On peut séparer les mélanges par des moyens physiques. Le choix de la technique varie en fonction du mélange, de la substance que l'on doit séparer du reste du mélange et des phases qui constituent le mélange.

### 1 - L'atome et matière

**1 – a - Définition de l'atome :** L'atome c'est la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec un autre. Les atomes sont les constituants élémentaires de toutes les substances solides, liquides ou gazeuses. Les propriétés physiques et chimiques de ces substances sont déterminées par les atomes qui les constituent ainsi que par leurs arrangements tridimensionnels.

**1 – b - Les caractéristiques d'un atome :** En général, la taille d'un atome est de l'ordre de  $10^{-10}$  m, soit un dixième de milliardième de millimètre. Le noyau de l'atome a une taille de l'ordre de  $10^{-15}$  m: il est cent mille fois plus petit que l'atome.

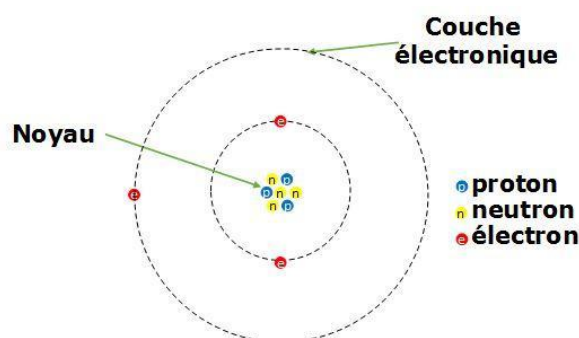


Figure I-1 : Représentation de l'atome. [1]

La masse d'un atome dépend du nombre de protons, de neutrons, car 99,97 % de la masse d'un atome se trouve dans son noyau. En effet, la masse des électrons étant presque nulle, celle-ci n'est pas considérée pour déterminer la masse atomique.

Le volume d'un atome, représenté ci-haut par une sphère, est essentiellement composé de vide; les particules les plus « imposantes » se trouvent concentrées dans le noyau.

Le tableau périodique regroupe l'ensemble des atomes existant sur terre. Ces éléments sont formés d'un nombre différent de particules subatomiques, ce qui leur confère des propriétés distinctes.

- les neutrons, particules de charge électrique nulle, et de masse égale à :

$$m_n = 1,574\ 95 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

- les protons, particules de charge électrique positive égale à :

$$q = +e = 1,602\ 19 \times 10^{-19} \text{ C}$$

et de masse égale à :

$$m_p = 1,672\ 65 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

La masse du proton étant très proche de celle du neutron, il est pratique de caractériser un noyau par son nombre de nucléons, appelé *nombre de masse*.

Autour du noyau se trouve "un nuage" de particules identiques : les électrons ; les dimensions de ce *nuage électronique* (de l'ordre d'un angström, ou  $10^{-10}$  m) correspondent à celles de l'atome.

Les électrons possèdent une charge électrique négative égale à :

$$e = -1,602\ 189 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Identique à celle du proton en valeur absolue mais leur masse est bien plus faible que celles des nucléons (1836 fois moindre) :

$$m_e = 9,109\ 53 \times 10^{-31} \text{ kg.}$$

La charge électrique d'un atome est neutre, car le nombre d'électrons (chargés négativement) du *nuage électronique* est égal au nombre de protons (chargés positivement) constituant le noyau. Ainsi, les charges électriques s'annulent d'un point de vue macroscopique.

Les atomes sont susceptibles de se charger électriquement en gagnant ou en perdant un ou plusieurs électrons, on parle alors d'ions. Du fait qu'un électron a une charge électrique négative, si un atome gagne un ou plusieurs électrons, la charge de l'atome devient négative (anion) et s'il en perd, la charge de l'atome devient positive (cation).

Les propriétés physiques et chimiques des atomes dépendent essentiellement du nombre de protons qui composent leur noyau. Les atomes sont classés suivant ce nombre appelé numéro atomique.

Les différents éléments chimiques naturels ou artificiels ont été ordonnés en fonction de leurs propriétés dans le tableau périodique des éléments.

La matière constituée d'un ensemble quelconque d'atomes de même nombre atomique est un corps simple, ou élément chimique. Les atomes ayant un même nombre atomique, mais des nombres de masse différents (nombre de neutrons différent), sont appelés isotopes.

## 2 - La molécule et ou particule

Une molécule est un ensemble bien défini d'atomes liés entre eux selon une structure très précise et immuable. Par exemple, une molécule de glucose comprend 6 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène. La façon dont ces 24 atomes sont organisés est caractéristique du glucose et de lui seul.

Une molécule est une structure de base de la matière appartenant à la famille des composés covalents. L'union internationale de chimie pure et appliquée définit la molécule comme « une entité électriquement neutre comprenant plus d'un atome ». C'est l'assemblage chimique électriquement neutre d'au moins deux atomes, différents ou non, qui peut exister à l'état libre, et qui représente la plus petite quantité de matière possédant les propriétés caractéristiques de la substance considérée. Les molécules constituent des agrégats atomiques liés par des forces de valence (liaisons covalentes) et elles conservent leur individualité physique. Des forces plus faibles, telles les liaisons hydrogène et celles de type van der Waals les maintiennent à proximité les unes des autres à l'état liquide et/ou solide.

Les atomes sont liés entre eux par des liaisons qui ne sont pas autre chose que des forces électriques d'attraction très puissantes. Lorsqu'on rompt une liaison, ça modifie la forme (et le nom d'ailleurs) de la molécule, et ça libère de l'énergie. C'est de cette énergie-là dont les cellules ont besoin pour fonctionner. Comme les molécules ce n'est pas simple pour les mesures et les analyses, on utilise les moles qui sont un nombre exact de molécules.

**3 – a - Corps simple :** Les corps simples sont quant à eux la conformation la plus pure de la matière : ils sont constitués d'atomes d'un seul et même élément. Par exemple, la mine d'un crayon à papier est en carbone : c'est un corps simple où chaque atome de carbone est identique aux autres. Dans certains corps simples, les atomes se lient entre eux et créent de petites molécules. Ainsi, l'oxygène que nous respirons est un gaz constitué de molécules, elles-mêmes composées de deux atomes d'oxygène.

Un corps simple est fait d'un ou de plusieurs atomes de même espèce ; il ne comporte qu'un seul élément chimique.

Exemples :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ , C, Fe, S...

**3 – b - Corps composé :** Toute substance qui n'est pas un corps simple est donc constituée d'atomes de plusieurs éléments. On parle alors d'un corps composé ou plus simplement d'un composé.

Un corps composé se forme au cours de réactions chimiques durant lesquelles les atomes et les molécules interagissent et adoptent de nouvelles combinaisons et arrangements. Par exemple, lorsque les atomes de carbone et les molécules d'oxygène (corps simples) réagissent entre eux, ils créent du dioxyde de carbone (corps composé).

Un corps composé est constitué de plusieurs éléments d'espèces différentes.

Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,...

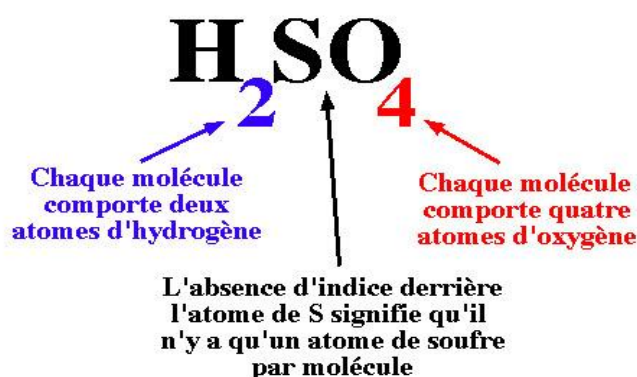


Figure I-2 : Exemple de répartition des atomes dans la molécule d'acide sulfurique.

#### 4 - Propriétés de la matière

La matière est partout présente dans l'univers. Les objets célestes (planètes, étoiles, comètes, etc.) sont tous formés de matière. En fait, tant les non-vivants (roche, eau, air, table, chaise, etc.) que les vivants (bactéries, plantes, animaux, etc.) sont formés de matière. La matière se retrouve principalement sous trois états : solide, liquide, et gazeux. Un quatrième état de la matière peut être également observé : il s'agit de l'état plasma. Celui-ci n'est cependant pas étudié au secondaire.

On appelle propriété de la matière une qualité propre à une substance ou à un groupe de substances. On peut définir une propriété comme étant physique ou chimique. Une propriété physique est une propriété qui se manifeste ou que l'on observe sans que la nature d'une substance ne soit modifiée, alors qu'une propriété chimique décrit le comportement d'une substance lorsqu'elle prend part à une réaction chimique.

La matière est la substance qui compose toute chose qui nous entoure. Pour que l'on considère une substance comme étant de la matière, elle doit à la fois occuper un espace et posséder une masse. Elle est composée de particules (atomes ou molécules) qui sont invisibles au microscope.

Qu'elle soit vivante ou non, la matière est toujours composée d'atomes. Ces atomes sont classifiés selon une méthode bien précise et le résultat est présenté dans le tableau périodique des éléments. Selon la façon dont les atomes sont organisés entre eux, différentes molécules peuvent être formées et elles-mêmes peuvent à leur tour former divers mélanges (hétérogènes ou homogènes) ou substances pures.

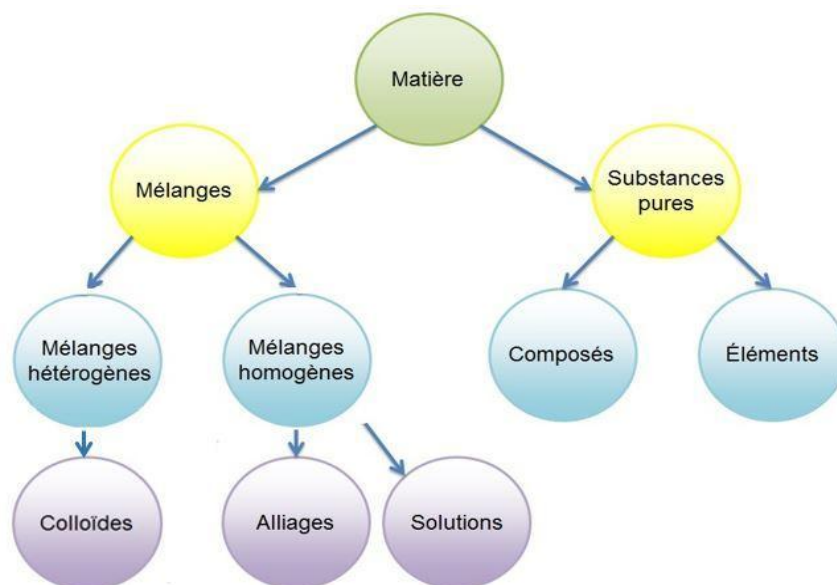


Figure I-3 : Répartition de la matière en plusieurs formes.

De plus, une propriété peut être caractéristique ou non caractéristique. Les propriétés non caractéristiques sont communes à plusieurs substances alors que les propriétés caractéristiques sont uniques à une substance.

Dans le corps humain, plusieurs substances se retrouvent sous forme de mélanges dont plusieurs sont des solutions et l'étude des propriétés de celles-ci est bien intéressante.



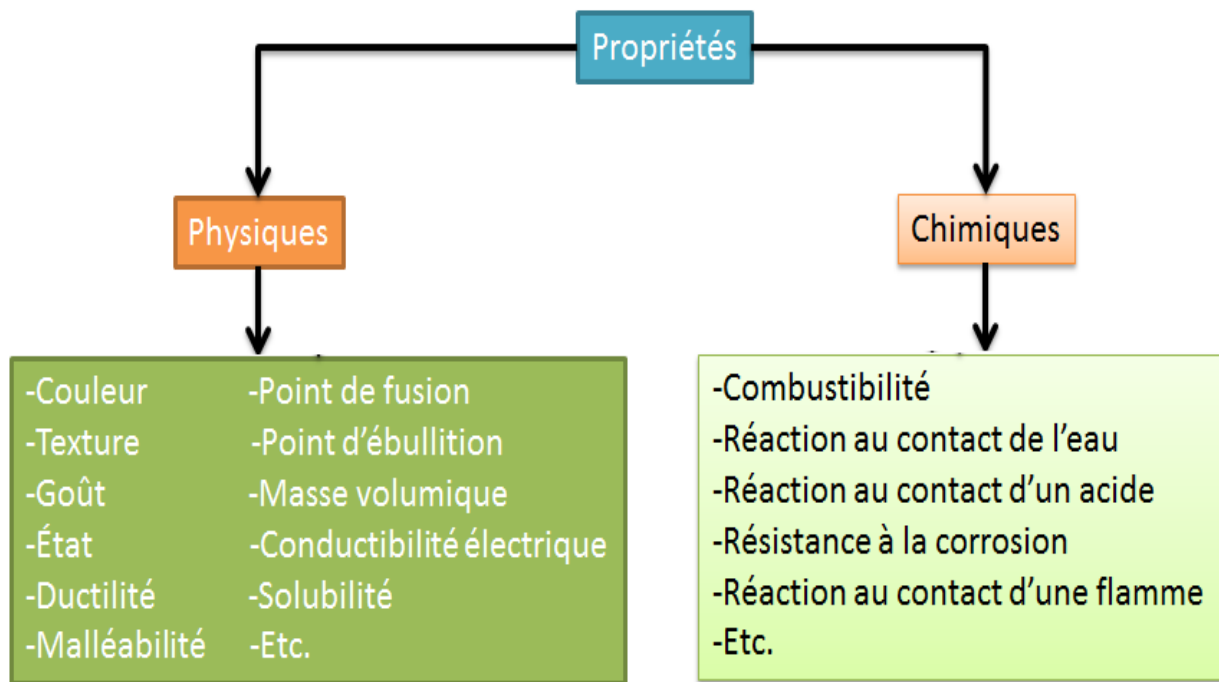
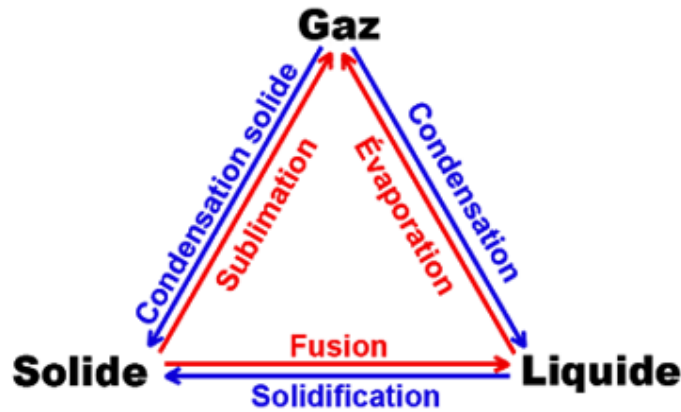


Figure I-4 : Propriétés de la matière.

De manière classique, il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. L'état dans lequel se trouve la matière dépend de la matière en question mais également de la température et de la pression.

**4 – a - Les changements d'état de la matière :** Chaque changement d'état porte un nom spécifique le triangle qui suit mentionne les changements d'état de la matière par chauffage à l'intérieur du triangle qui suit mentionne les changements d'état de la matière par chauffage à l'intérieur du triangle par contre à l'extérieur il y'aura abaissement de température ou un refroidissement.

- Lorsqu'un solide devient liquide, on parle de fusion
- Lorsqu'un liquide devient solide, on parle de solidification
- Lorsqu'un liquide devient gaz, on parle de vaporisation
- Lorsqu'un gaz devient liquide, on parle de liquéfaction
- Lorsqu'un gaz devient solide, on parle de condensation
- Lorsqu'un solide devient gaz, on parle de sublimation.



-A l'intérieur du cycle il y a chauffage

-A l'extérieur du cycle il y a refroidissement

Figure I-5 : Les changements d'état de la matière.

#### 4 - b - Trois principaux états de la matière : gaz, liquide et solide

L'interprétation microscopique des états de la matière est la suivante :

- Dans un gaz, qui ne possède ni forme, ni volume propre, la matière est diluée et les atomes ou les molécules sont libres de leurs déplacements. Les particules de gaz ne sont ni compactes ni ordonnées donc ils sont dispersés.
- Dans un liquide, qui possède un volume propre sans forme propre, les atomes ou les molécules sont plus proches les uns des autres et, par conséquent plus contraints dans leurs déplacements. Les particules d'un liquide sont un peu compactes mais non ordonnées.
- Dans un solide, qui possède à la fois un volume et une forme propres, les atomes ou les molécules sont liés entre eux et ne peuvent pas se déplacer. Les particules d'un solide sont très compactes et ordonnées, le solide s'organise dans des structures cristallines appelées réseau de Bravais.

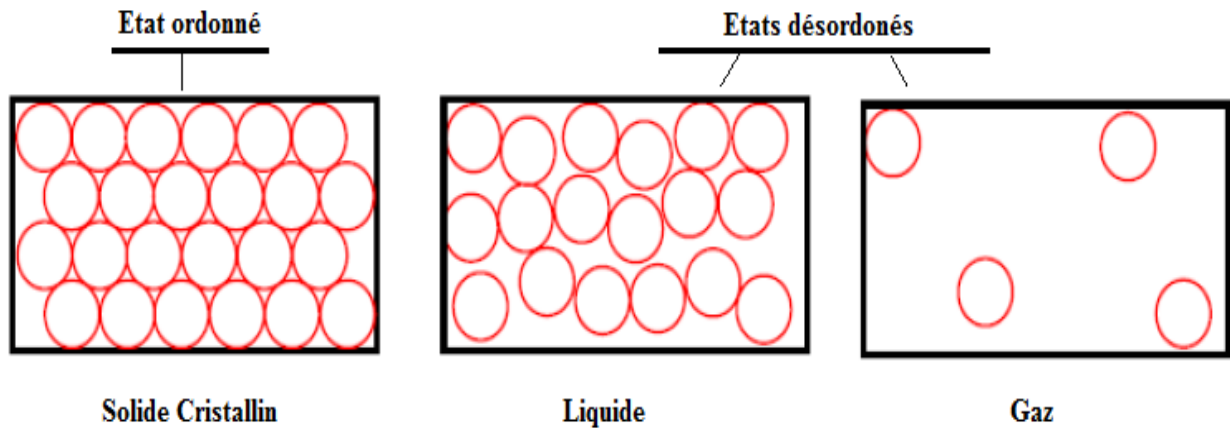


Figure I-6 : Les différents états d'agrégation de la matière.

## 5 - Définition d'une solution

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants. Le constituant majoritaire est appelé solvant. Le ou les composé(s) minoritaire(s) sont appelés soluté(s). Le solvant disperse les molécules ou les ions du soluté.

Une solution aqueuse est un mélange homogène obtenu en dissolvant une substance solide, liquide ou gazeuse dans de l'eau. Habituellement, les solutions sont sous forme liquide.

Pour distinguer une solution d'un mélange homogène, certaines propriétés peuvent être observées :

On ne peut pas y distinguer les différents constituants du mélange. Une solution ne doit avoir qu'une seule phase d'un point de vue macroscopique (à l'œil nu) que d'un point de vue microscopique (au microscope).

- La solution est translucide. Elle doit donc laisser passer la lumière.
- Il existe également des solutions solides, mieux connues sous le nom d'alliage qui est un mélange homogène de plusieurs solides.

Exemple : Une médaille de bronze est un alliage de cuivre et d'étain.

Une solution est composée de soluté et de solvant :

- Le soluté est la substance présente en plus petite quantité dans une solution.
- Le solvant est la substance présente en plus grande quantité dans une solution.

C'est dans le solvant que l'on peut dissoudre le soluté.

Il peut y avoir plus d'un soluté dans une solution. Toutefois, il n'y a qu'une substance qui agit en tant que solvant.

## 6 - Les mélanges chimiques

Un mélange est l'association de plusieurs substances. Les propriétés d'un mélange dépendent des substances qui le composent.

On distingue deux principaux types de mélanges : les mélanges hétérogènes et les mélanges homogènes. Les alliages, les colloïdes et les solutions sont trois types particuliers de mélanges homogènes. Le caractère de miscibilité détermine si deux liquides formeront un mélange homogène ou hétérogène.

**6 - a - Les mélanges hétérogènes :** Un mélange hétérogène est un mélange dans lequel deux ou plusieurs phases sont visibles (plusieurs constituants visibles).

Lorsqu'il est possible de distinguer les différentes parties d'un mélange, on dit qu'il est hétérogène. Ces différentes parties nommées phases peuvent être liquides, solides ou gazeuses. Par exemple, de l'eau et de l'huile forment un mélange hétérogène liquide. L'huile possède une masse volumique plus faible que l'eau, elle flotte donc à sa surface.

Trois caractéristiques sont propres aux mélanges hétérogènes :

- On peut y distinguer plus d'une phase.
- Les substances y sont réparties de façon non uniforme.
- Les propriétés ne sont pas identiques en tout point du mélange.

Exemple : Dans un mélange hétérogène (comme dans un verre d'eau gazeuse), les particules des différents constituants ne sont pas réparties de façon uniforme. Ainsi, les propriétés du mélange ne sont pas identiques dans toutes les zones du mélange.

- Un mélange hétérogène peut s'obtenir à partir de deux liquides. On dit alors que ces liquides ne sont pas miscibles entre eux. Le liquide le moins dense est toujours au-dessus de l'autre.
- Un mélange hétérogène peut aussi s'obtenir à partir d'un liquide et d'un solide insoluble dans ce dernier. Les particules solides se dispersent alors dans le liquide et se déposent au fond du récipient.
- Un gaz et un liquide peuvent également constituer un mélange hétérogène.

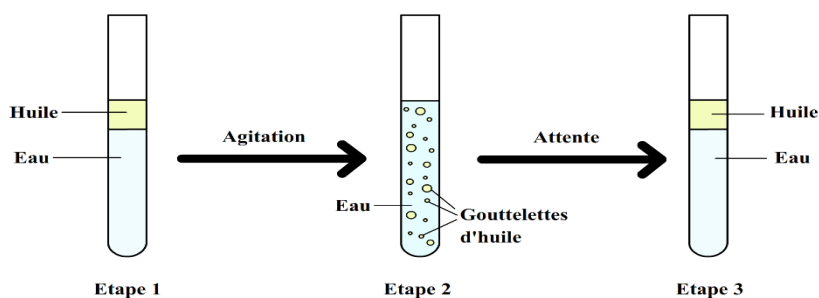


Figure I-7 : Hétérogénéité d'un mélange à deux phases.

**6 – b - Les mélanges homogènes :** est un mélange d'au moins deux substances dans lequel une seule phase est visible (un seul constituant visible). Les différents constituants sont impossibles à distinguer.

Lorsqu'il n'y a qu'une seule phase visible, on dit que le mélange est homogène. Ainsi, bien que la substance soit formée par l'union de plusieurs constituants, nous avons parfois l'impression d'avoir une substance pure entre les mains. Afin de distinguer les mélanges homogènes des substances pures, il faudra une analyse des propriétés et de la composition de la substance.

Les mélanges homogènes peuvent être sous les trois états de la matière. Par exemple, l'air est un mélange homogène gazeux. On ne peut pas distinguer à l'œil nu les différents gaz qui constituent l'air que nous respirons. Le vinaigre est un mélange homogène liquide constitué d'acide acétique et d'eau.

Un mélange homogène est un mélange dont on ne peut distinguer les constituants à l'œil nu ou sous le microscope :

- ✓Mélanges solides (cristaux mixtes, alliages...)
- ✓Mélanges liquides : liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz.
- ✓Mélange de gaz...

**Note :** On décrit parfois un mélange homogène comme étant une solution. Une solution est un mélange homogène dans lequel on ne peut pas distinguer les substances qui le composent, même à l'aide d'un instrument d'observation.

Lorsque le mélange homogène est solide, on le nomme alliage. Un alliage est la combinaison d'un métal avec une ou plusieurs autres substances. Le bronze, le laiton et l'acier sont des exemples d'alliages.

Certaines caractéristiques sont propres aux mélanges homogènes :

- On ne peut y distinguer les différents constituants du mélange.
- On ne distingue qu'une seule phase et une seule couleur.
- Il a des propriétés identiques en tout point du mélange étant donné que les particules sont réparties de façon uniforme.

**Exemple :** Dans un mélange homogène (comme dans un verre d'eau salée), les particules des différents constituants sont réparties de façon uniforme. Ainsi, les propriétés du mélange sont identiques dans toutes les zones du mélange.

**NB :** Si la solution est sursaturée, l'apparition du soluté excédentaire fait en sorte que l'on voit plus d'une phase. Dans ces conditions, une solution sursaturée serait alors un mélange hétérogène.

Exemple : Le corps humain contient plusieurs mélanges homogènes. Le plasma sanguin et l'urine sont tous deux des mélanges homogènes.

## 7 - Les colloïdes

Un colloïde est une suspension d'une ou plusieurs substances dispersées régulièrement dans un liquide, formant un système à deux phases séparées. Il s'agit d'une dispersion homogène (à grande échelle) de particules dont les dimensions vont du nanomètre au micromètre.

Un colloïde est un mélange dans lequel les particules en suspension sont si petites que le mélange semble parfaitement homogène. Les différentes substances ne peuvent être observées qu'à l'aide d'un instrument d'observation ou après un long temps de repos.

En apparence, un colloïde est une substance liquide opaque dans laquelle on ne distingue qu'une seule phase. Par exemple, la mayonnaise, qui est un mélange d'huile et de jaune d'œuf, est un exemple de colloïde. La peinture, dans laquelle des pigments de couleurs sont en suspension, et le lait, où de fines gouttelettes de gras sont en suspension, sont aussi des exemples de colloïdes. À l'œil nu, on ne distingue pas les différents constituants de ces mélanges ; on les qualifie alors d'homogène.

Toutefois, à l'aide d'un instrument d'observation, on peut distinguer les différentes substances du mélange. Après un certain temps de repos, les particules en suspension se sépareront de la partie liquide et sédimenteront sous l'effet de la gravité. Dans ces deux cas, on qualifierait plutôt le mélange d'hétérogène. Dans cette situation, on nomme le mélange : un colloïde.

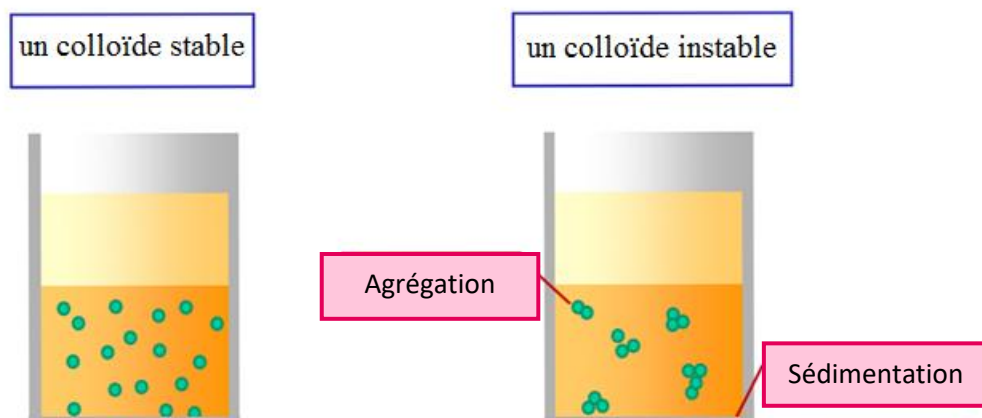


Figure I-8 : Représentation schématique d'un colloïde stable et instable.

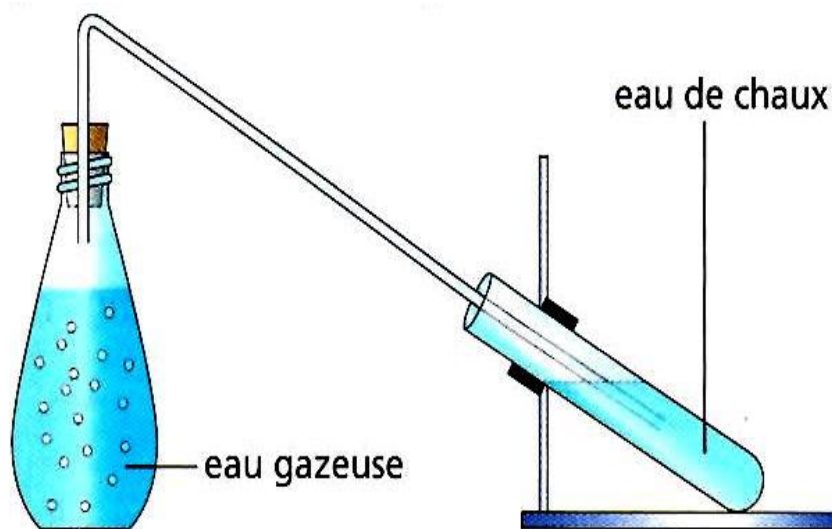
**Applications aux solutions et mélanges chimiques****Application 1 :**

Morgane réalise l'expérience schématisée ci-dessous et agite la bouteille d'eau gazeuse.

1. Qu'observe Morgane dans la bouteille d'eau gazeuse ? Dans le tube à essai ?
2. Quel gaz est identifié lors de cette expérience ?
3. Pourquoi agite-t-elle la bouteille ?

**Réponse 1 :**

1. Dans la bouteille d'eau des bulles se forment, montent et s'échappent dans le tube à essai où il apparaît un trouble blanc.
2. Ce trouble caractérise le dioxyde de carbone.
3. En agitant on favorise le dégagement de gaz.

**Application 2 :**

Toutes les boissons gazeuses contiennent un gaz dissout.

1. Citer quelques exemples de boissons gazeuses.
2. Quel est le gaz dissout dans ces boissons ?
3. Citer une technique qui permet de le récupérer.
4. a. Par quel test peut-on l'identifier ?  
b. Décrire ce test.

**Réponse 2 :**

1. Exemples de boissons gazeuses : limonade, Coca-Cola.
2. Toutes les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone.

3. *On peut récupérer ce gaz par déplacement d'eau.*
4. *a. On peut identifier ce gaz par le test à l'eau de chaux.*  
*b. Lorsque l'on verse de l'eau de chaux limpide dans un tube à essai contenant le gaz recueilli, on observe un trouble blanc qui apparaît en agitant le tube.*



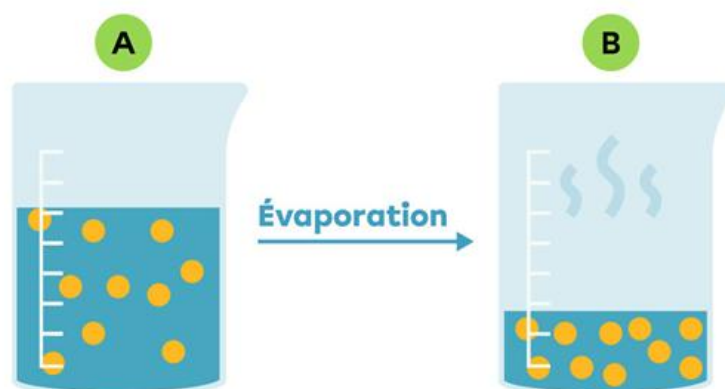
## Chapitre II : Séparation par évaporation

### 1 - Définition de l'évaporation

L'évaporation est un passage progressif de l'état liquide à l'état gazeux. Ce phénomène est donc une vaporisation progressive qui a pour effet d'absorber de l'énergie thermique et donc de réduire la température de l'environnement.

C'est un processus par lequel on élimine la partie liquide d'un mélange en le transformant en gaz. Cette technique concerne beaucoup plus les mélanges hétérogènes généralement les mélanges liquide-solide.

Pour ce faire, on peut laisser le constituant liquide du mélange s'évaporer naturellement à température ambiante, ou on peut accélérer le processus en chauffant le mélange. L'évaporation sert à récupérer la partie solide d'un mélange hétérogène ou encore le soluté solide d'une solution. Elle permet aussi de concentrer le soluté d'une solution dans un plus petit volume de solvant, comme l'illustre l'image suivante :



-La quantité de soluté reste la même mais le volume de la solution décroît par effet de l'évaporation de liquide.

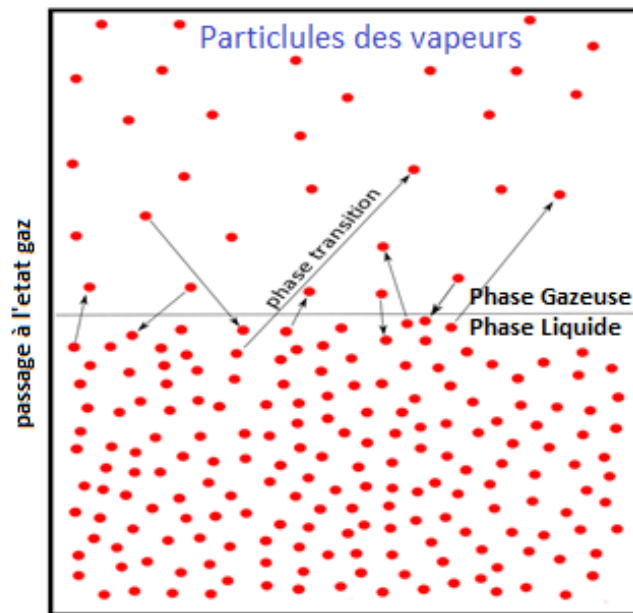
-La concentration de soluté dans la solution B est importante par rapport à la solution A.

Figure II-1 : Evaporation d'un liquide à partir d'un mélange hétérogène. [2]

**NB :** Cette technique peut être utilisée pour séparer les constituants d'un mélange homogène ou d'un mélange hétérogène (liquide-liquide ou liquide-solide) ayant des points d'ébullition différents. Toutefois, cette technique ne permet pas de récupérer tous les constituants d'un mélange.

L'évaporation d'un liquide se produit principalement lorsqu'une de ses surfaces est libre, c'est-à-dire qu'elle n'est pas enfermée par un autre liquide ou par un solide.

Sous l'action de la chaleur provenant de l'énergie thermique sous forme d'agitation moléculaire ou rayonnements contenue dans le liquide, quelques molécules de surfaces sont propulsées dans l'air, gagnant ainsi en énergie cinétique. L'interface entre le liquide et le gaz est appelée couche de Knudsen. La quantité de liquide projetée dans l'air dépend de la température de liquide, de la quantité de liquide déjà présente dans l'air, ou saturation, et de la pression de vapeur saturante.



Evaporation : Les molécules de surface sont les premières qui agissent avec les fréquences lumineuses pour passer à l'état gazeux, donc le contact est interfacial.

Figure II-2 : Processus d'évaporation et de condensation en surface de liquide. [3]

## 2 - Manipulation à l'évaporation

1. Mettre le bécher contenant le mélange à séparer sur la plaque chauffante. Déposer le thermomètre dans le bécher.
2. Faire chauffer le mélange jusqu'à ébullition : la température sera alors la même sur le thermomètre (obtention d'un plateau).
3. Arrêter le chauffage lorsque la température recommence à augmenter, ou lorsque le solide est complètement sec.

### NB :

- La vaporisation est le passage d'une masse de corps liquide à l'état gazeux lorsque cette dernière atteint la température d'ébullition (par exemple pour l'eau c'est 100°C à 1 atm).

- L'évaporation est un passage constant pour toute température et uniquement à l'interface liquide-air de quelques molécules de ce corps. En effet, que ce soit à 5, 25, ou 65°C, il y aura constamment des échanges entre la phase gazeuse et la phase liquide, ces échanges sont infimes, mais ils existent.
- C'est pour cela qu'une flaque d'eau s'évapore avec le temps, elle n'atteint jamais la température d'ébullition, mais ses molécules s'évaporent peu à peu à l'interface liquide/air.
- La vaporisation est un passage rapide à température élevée par contre l'évaporation est un passage progressive et doux à température ambiante.

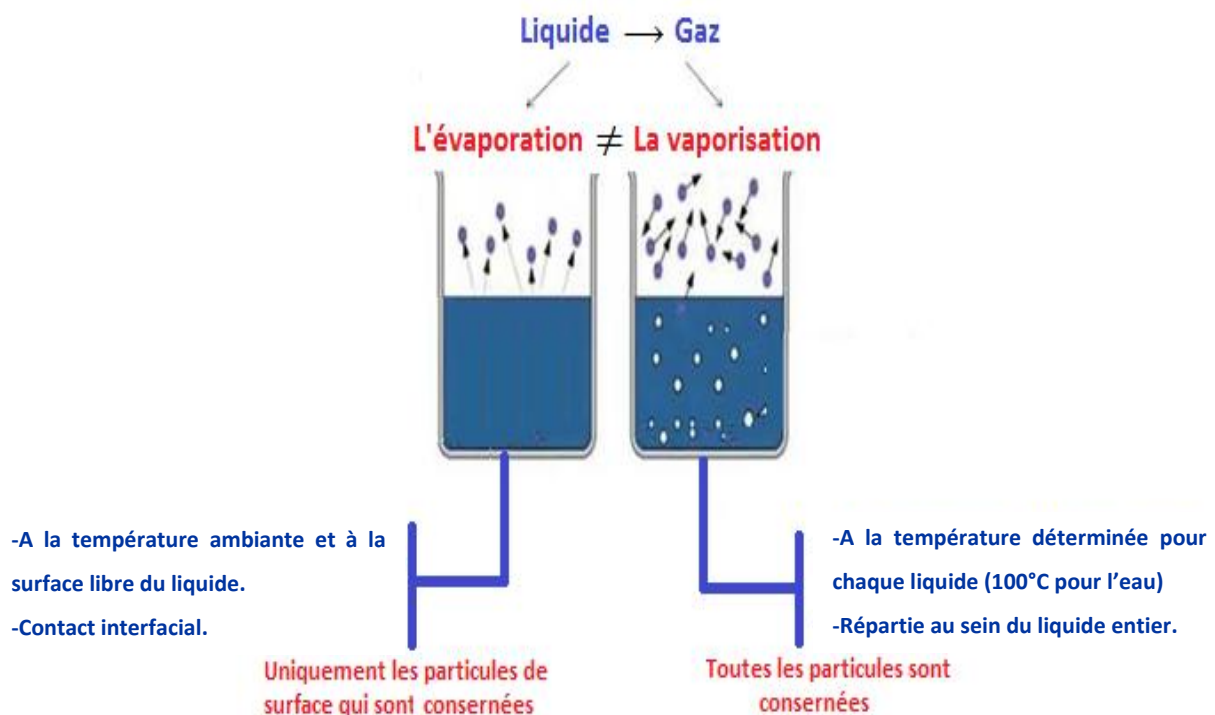


Figure II-3 : Vaporisation d'un liquide à l'ébullition. [4]

**NB :**

-Il faut vérifier le chauffage en tout temps. Par exemple, si on continue de chauffer après que le liquide se soit évaporé, le deuxième liquide pourrait à son tour atteindre le point d'ébullition et causer des brûlures en cas de contact avec la peau. Si on continuait de chauffer un mélange hétérogène solide-liquide au-delà de l'ébullition de liquide, le contenant de verre pourrait éclater.

-Il serait également possible de procéder à une évaporation en versant une petite quantité du mélange dans un verre de montre et en laissant ce verre de montre reposer durant quelques heures ou quelques jours. L'évaporation du liquide se fera graduellement jusqu'à l'obtention du solide sec.

### 3 - Facteurs qui favorisent l'évaporation

Certaines conditions peuvent favoriser ou accélérer le processus d'évaporation, c'est-à-dire permettre à un plus grand nombre de molécules d'eau de quitter la surface d'eau liquide pour se retrouver dans l'atmosphère.

**3 - a - La température :** Un temps chaud permet à la masse d'eau de se réchauffer et d'augmenter l'énergie cinétique de ses molécules. Un plus grand nombre de molécules auront alors l'énergie suffisante pour s'arracher à la surface d'eau (pour s'évaporer). On a tous remarqué que l'eau dans une casserole s'évapore plus vite lorsqu'on la chauffe.

**3 - b - Faible pression atmosphérique :** Quand la pression atmosphérique de l'air est faible, l'air pousse moins fort sur la surface de l'eau. Les molécules d'eau auront alors plus de facilité à s'arracher de la surface de l'eau pour se retrouver à l'état de vapeur.

**3 - c - Humidité relative faible :** Lorsque l'humidité relative est faible, l'air est loin d'être saturé en vapeur d'eau. Dans ce cas, il est possible d'ajouter beaucoup plus de vapeur d'eau par évaporation que lorsque l'humidité relative est forte.

**3 - d - Vent fort :** À mesure que l'air se rapproche de la saturation, l'évaporation diminue. Le vent chasse constamment la mince couche d'air autour des vêtements et la remplace. La nouvelle couche d'air contient moins de vapeur d'eau et permet une évaporation plus importante.

### 4 - Applications industrielles de l'évaporation :

La fabrication d'une grande variété de produits implique de passer par une opération de concentration qui peut être résolue par l'évaporation. Parmi les applications principales on peut citer, de manière non limitative, les industries ci-après.

**4 - a - Industrie sucrière :** Elle est à l'origine du développement des évaporateurs industriels et a fait faire les plus grands progrès à cette technique. Pour obtenir le sucre cristallisé, il faut évaporer toute l'eau d'entraînement du sucre.

**4 - b - Industries alimentaires :** La concentration du lait entier ou écrémé est bien connue, soit que l'on veuille le commercialiser sous forme concentrée, soit que cette opération précède celle du séchage. Il en est de même des sous-produits de la fabrication du beurre, des fromages et de la plupart des sous-produits du lait.

De même, les jus de légumes pour potages en sachets, ainsi que les gélatines alimentaires obtenues à partir des os sont également concentrés par évaporation.

**4 - c - Industrie papetière :** Dans la fabrication des pâtes à papier chimiques, les produits autres que la cellulose (soude, sulfate ou sulfite) sont dissous dans une solution chimique qui par évaporation devient eaux noires.

## Chapitre III : Séparation par décantation

Si on laisse reposer une suspension solide dans une phase liquide, on observe que les particules sous l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède tendent à tomber vers le fond ou à remonter à la surface selon leur densité et leur taille. Cette décantation peut cependant être relativement lente pour les très fines particules (sensibles à l'agitation thermique) et les liquides particulièrement visqueux.

### 1 – Définition de la décantation

La décantation est l'effet de séparation, sous l'effet de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide ou gazeuse. La décantation est une opération de séparation mécanique, par différence de gravité de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide.

On peut séparer des phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide ou un gaz (le principe peut s'appliquer au traitement de l'air : les pots à poussière des hauts fourneaux fonctionnent suivant ce principe).

- Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, comme l'huile et l'eau, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se place en dessous du liquide le moins dense et apparait une surface de séparation horizontale entre les deux liquides
- Si un liquide contenant des particules en suspension sont laissées au repos, les particules tombent vers le fond ou remontent à la surface selon leur densité et leur diamètre, sous l'action combinée de leur poids et de la poussée d'Archimède.
- Le liquide est appelé couramment « surnageant », alors les particules solides qui se sont déposées au fond du récipient constituent le « dépôt ».
- Cette technique de séparation est surtout utilisée en bassin de décantation pour le traitement des eaux usées : dessablage, déshuilage, récupération des boues... ce qui peut poser des problèmes d'environnement quand ils contiennent des composés toxiques et qu'ils sont accessibles aux oiseaux aquatiques qui les confondent avec des milieux naturels.

Alors c'est un procédé mécanique qui permet de séparer :

- Soit une phase solide de matières en suspension dans un liquide (Décantation solide – liquide).
- Soit deux phases liquides non miscibles de polarité et de densité différentes (Décantation liquide – liquide).

La décantation consiste seulement à laisser reposer le mélange. Il se dépose un contenu au fond du bécher : les particules les plus denses tombent sous l'effet de leur poids. L'eau s'éclaircit, mais reste trouble : le liquide contient beaucoup moins de particules de terre, mais les moins denses restent en suspension.

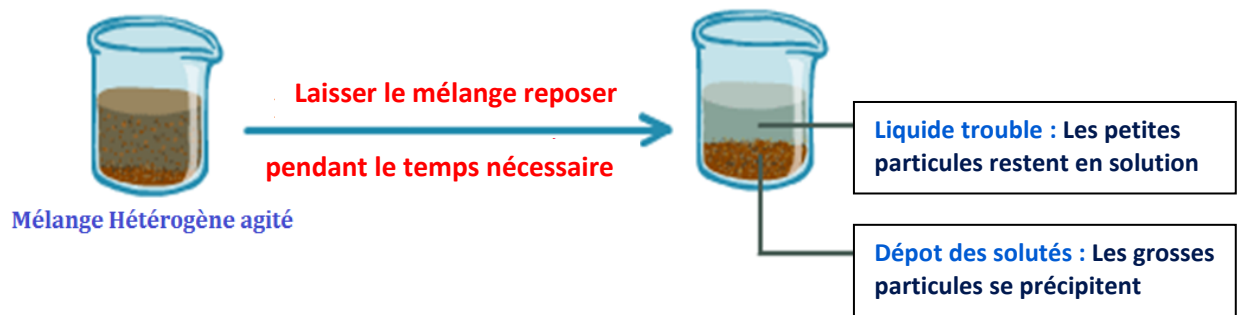


Figure III-1 : Décantation d'un mélange solide-liquide.

Lors d'une décantation, les particules en suspension se déposent au fond du récipient. La séparation obtenue est parfois partielle, car il reste quelques particules en suspension. Dans certains cas, par exemple lorsque l'eau est mélangée à du sable, la décantation permet d'obtenir un liquide limpide. La décantation est toujours suivie par d'autres techniques de séparation qu'on verra par la suite.

## 2 – Décantation solide – liquide

Lorsqu'on laisse décanter un mélange solide liquide, les constituants les plus lourds sont les premiers à tomber au fond du bécher puis les particules qui se déposent sont de plus en plus fines. Après avoir laissé le mélange décanter pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures, les particules les plus fines vont se déposer, le liquide (surnageant) devient de plus en plus limpide.

## 3 - Manipulation de décantation avec une ampoule à décanter

La décantation avec l'ampoule à décanter ne peut pas être effectuée si l'un des constituants est sous phase solide.

1. Installer l'anneau sur le support universel.
2. Déposer l'ampoule à décanter dans l'anneau, et verser le mélange à séparer dans l'ampoule à décanter.
3. Laisser décanter le mélange : attendre que le mélange présente une ligne de démarcation claire entre les deux substances à séparer.
4. Enlever le bouchon de l'ampoule à décanter afin de faciliter l'écoulement du liquide.
5. Placer un bécher sous l'ampoule à décanter.

6. Ouvrir à petit débit le robinet de l'ampoule à décanter afin de recueillir le premier liquide dans le bécher.
7. Fermer le robinet lorsque le premier liquide a été complètement versé dans le bécher.

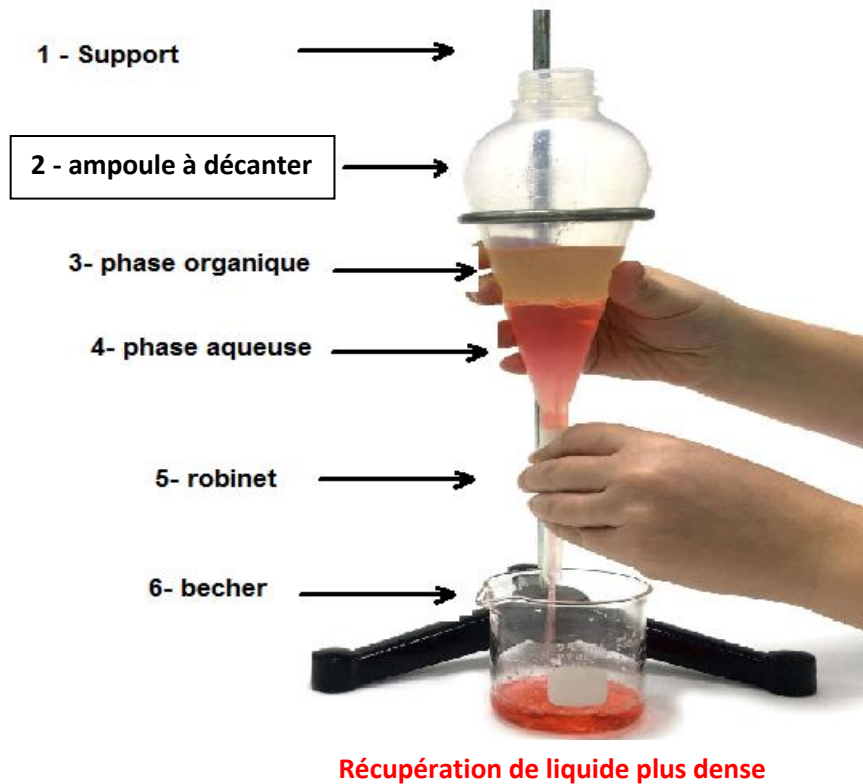


Figure III-2 : Montage de décantation par ampoule à décanter. [5]

**Note :**

- Généralement la décantation concerne un mélange de deux phases l'une est huileuse dite organique et l'autre est aqueuse dite minérale. Si plus de deux liquides sont présents, il faut répéter les étapes 5 à 7 pour chacun des liquides.
- La technique de décantation utilisée dans la purification des eaux usées dans les stations de purification mises en proximité des oueds pollués est très coûteuse économiquement elle n'est plus fiable vu le coût de l'opération qui dépasse le prix réel de l'achat de l'eau propre et minérale. Mais vis-à-vis la protection de l'environnement on peut la considérer comme une technique à effet avantageux si on tire attention aux déchets de récupération après décantation qui sont généralement utilisés au domaine d'agriculture comme des engrais.



## Applications à la décantation

### Application 1 :

Après avoir raclé le fond d'une rivière avec leur batée, les chercheurs d'or font tourner cet instrument conique. Toutes les particules plus légères que l'or sont alors emportées par l'eau vers les bords de la batée. De quelle technique de séparation se rapproche cette méthode ? Justifiez votre réponse.



### Réponse 1 :

*Il s'agit de la décantation. Ici les particules sont triées selon leur légèreté.*

### Application 2 :

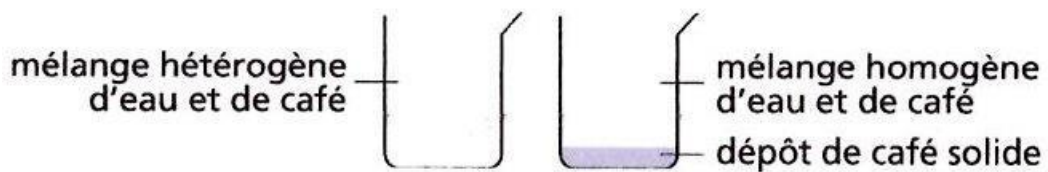
Dans certains pays, comme la Grèce ou la Turquie, le café moulu est mélangé à de l'eau très chaude. Après agitation, on le verse dans la tasse et on le laisse reposer avant de le boire.

1. Que se dépose-t-il au fond de la tasse ?
2. Comment nomme-t-on ce procédé de séparation ?
3. Schématise ce procédé et légende le schéma.
4. Pourquoi ce breuvage doit-il être bu délicatement ?

### Réponse 2 :

1. Au fond de la tasse il se dépose du marc de café : dépôt solide des grains de café moulu.
2. Le procédé de séparation est une décantation.

3.

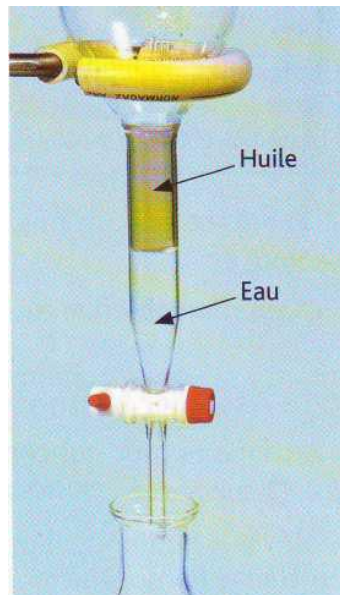


4. Si l'on boit trop rapidement, on peut entraîner du marc de café avec le liquide.

### Application 3 :

Lors d'une expérience, on a mélangé de l'eau et de l'huile. Afin de récupérer l'huile on place le mélange dans une ampoule à décanter (voire image)

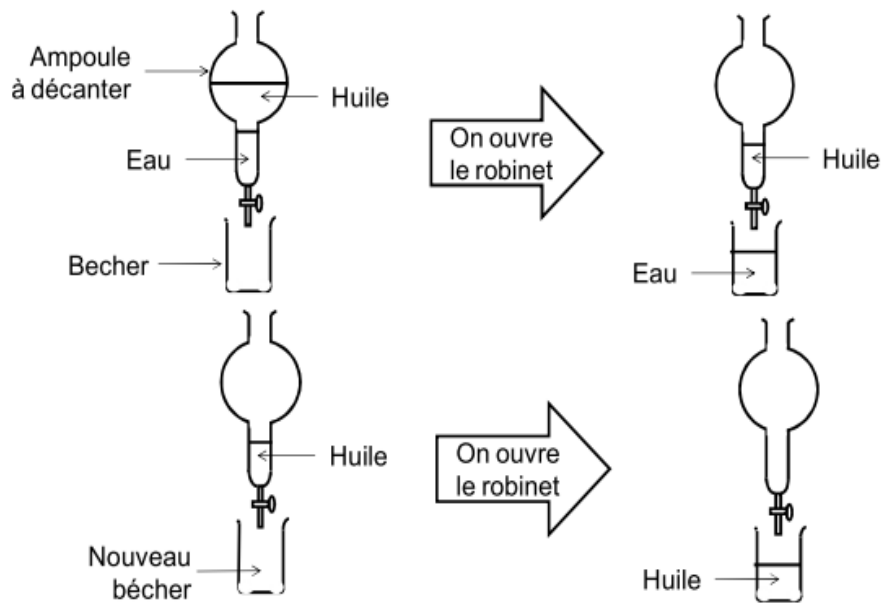
1. Comment procéder pour récupérer l'huile ?
2. Faire des schémas pour illustrer le procédé de récupération de l'huile.
3. Pourquoi faut-il utiliser deux récipients pour réaliser cette séparation ?



### Réponse 3 :

1. Faire couler l'eau dans un récipient et fermer le robinet de l'ampoule à décanter lorsque l'huile se présente à l'extrémité du tube d'écoulement. Prendre un second récipient et laisser couler l'huile

2.



## Chapitre IV : Séparation par distillation

Les changements d'état sont largement utilisés dans toutes les étapes de séparation et de purification. La distillation est une technique basée sur le changement d'état liquide - vapeur des espèces chimiques. Elle permet entre autre la purification d'un mélange de différentes espèces.

La distillation est une technique de séparation des mélanges utilisée pour séparer les constituants d'un mélange homogène liquide ou d'un mélange hétérogène comportant au moins une phase liquide.

En utilisant cette technique, on fait appel à la propriété de point d'ébullition. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'on atteigne le point d'ébullition d'un des constituants. Ce liquide s'évapore alors et la vapeur est recueillie et condensée dans un autre récipient. Pendant que le premier liquide s'évapore (distillat), le deuxième n'atteint pas sa température d'évaporation et reste sous forme liquide dans le contenant initial (résidu).

La distillation est l'une des méthodes de séparation les plus importantes dont on dispose pour résoudre un mélange en ses divers constituants. Elle est fondée sur le fait qu'une phase vapeur surmontant un liquide bouillant et en équilibre avec ce dernier et n'a pas la même composition. En recueillant séparément, d'une part, le liquide et, d'autre part, la vapeur que l'on refroidit et condense, on obtient deux liquides différents appelés respectivement résidu et condensat ou distillat. On réalise ainsi une étape élémentaire de séparation dont la répétition pourra permettre d'obtenir les constituants du mélange initial.

### 1 - Principe de distillation

La distillation consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir, après une succession de vaporisations et de condensations, une fraction dite légère appelée le distillat. Celui-ci correspond au produit le plus volatil qui a le point d'ébullition le plus bas et qui distille en premier. Dans le ballon, il reste la fraction dite lourde appelée le résidu. La différence entre les compositions du distillat (vapeur émise) et du liquide en ébullition est le principe exploité pendant la distillation. Le principe des différentes techniques de distillation fait appel aux lois qui régissent l'équilibre liquide - vapeur des corps purs et des mélanges.

### 2 - Procédé industriel

En procédé industriel et dans le cas d'une distillation discontinue, les premières vapeurs qui passent en tête de colonne sont appelées " têtes de distillation ", ensuite vient le cœur (souvent le cœur est la substance qui est recherchée dans le mélange introduit dans le distillateur), puis en fin de distillation apparaissent " les queues de distillation ".

Il existe aussi des techniques de distillation sous vide qui visent à abaisser les températures d'ébullition des différents constituants du mélange à distiller, et donc permettent ainsi d'éviter (ou de réduire) les risques de dégradation thermique. De même les distillations peuvent être effectuées sous pression afin de permettre la séparation de composés très volatils.

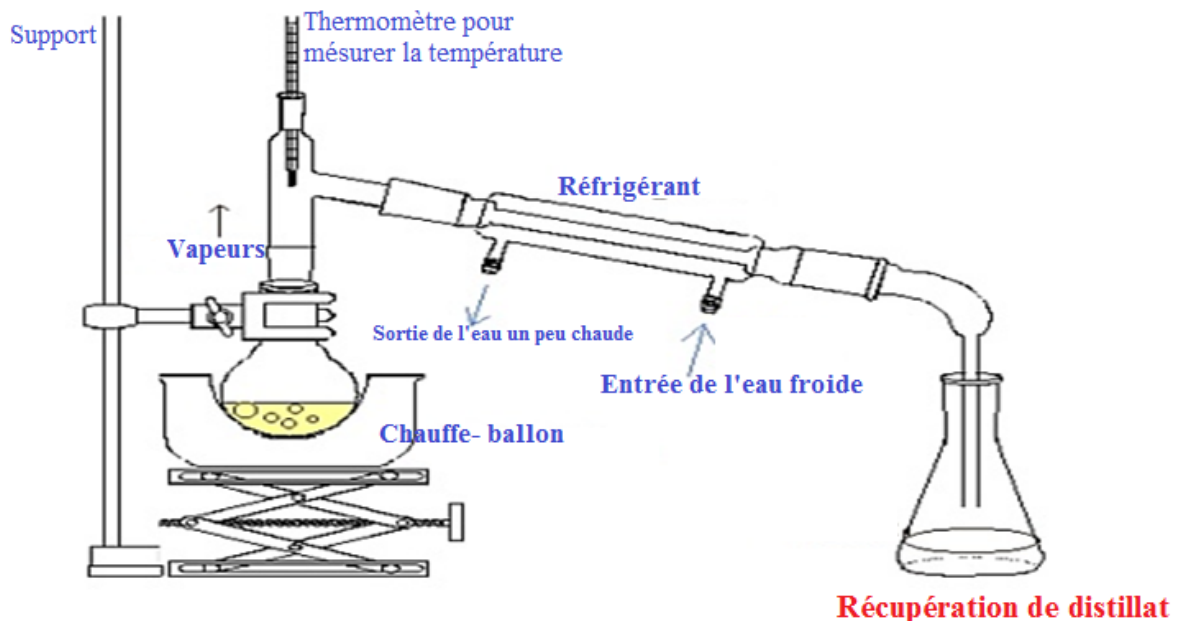
Lorsque les températures d'ébullition sont très voisines, on peut avoir intérêt à utiliser un processus de distillation fractionnée, qui consiste en plusieurs étapes de raffinements successifs. Il est également possible d'introduire une partie du distillat en tête de colonne (dans le cas d'une distillation continue) afin d'améliorer la pureté de la phase vapeur.

**Exemple :** Grâce à cette technique, on peut séparer un mélange d'alcool et d'eau. L'alcool a une température d'ébullition plus basse que l'eau, alors elle s'évapore en premier. La vapeur d'alcool est recueillie et refroidie. Cette condensation permet de récupérer l'alcool (distillat) dans un autre contenant. L'eau (résidu) reste dans le contenant initial.

**NB :** Cette technique peut être utilisée pour séparer les constituants d'un mélange homogène liquide et ceux d'un mélange hétérogène (liquide-solide ou liquide-liquide). Contrairement à l'évaporation, tous les constituants peuvent être recueillis par distillation.

### 3 - Manipulations à la distillation

1. Verser le mélange à séparer dans le ballon, et mettre le ballon sur la plaque chauffante. Afin d'éviter que le mélange à séparer bouille trop, il est recommandé de mettre des pierres poreuses dans le ballon.
2. Placer un bouchon à deux trous dans le ballon et insérer un thermomètre dans l'un des deux trous du bouchon.
3. Installer la pince universelle sur le support universel, et installer le tube réfrigérant dans la pince universelle.
4. Raccorder le tube réfrigérant au ballon. Brancher le tuyau d'entrée d'eau froide (le tuyau le plus éloigné du ballon) au robinet d'un évier. Ouvrir le robinet et s'assurer qu'il n'y a pas de fuite. Il est important de vérifier que le tuyau de sortie d'eau (celui qui est plus près de l'erlenmeyer) soit dans l'évier au moment d'ouvrir le robinet.
5. Placer un bécher sous l'extrémité la plus étroite du tube réfrigérant.
6. Chauffer le liquide à séparer jusqu'à ce que le point d'ébullition d'une des substances soit atteint. Poursuivre le chauffage tant et aussi longtemps que la température demeure stable.
7. Cesser le chauffage dès que la température recommence à augmenter.



-Le sens du déplacement de l'eau est toujours du bas vers le haut pour éviter le choc thermique et surtout pour assurer le remplissage du réfrigérant

Figure IV-1 : Montage de distillation simple. [6]

#### Remarque :

- Le sens de circulation de l'eau est toujours maintenu inversé à l'inclinaison du réfrigérant pour permettre le remplissage de réfrigérant et pour éviter le choc thermique qui peut se faire entre les particules de vapeur chaudes et l'eau froide. L'entrée d'eau est toujours de côté de récupération de liquide distillé et la sortie d'eau sera près des particules de vapeur chaudes. L'eau entre froide et sort un peu chaude.
- Le premier solvant à distiller est celui qui possède la température d'ébullition la plus basse.
- Le deuxième solvant est atteint directement après distillation du premier sans le distiller s'il est pur. Sinon on le distille pour le purifier.
- Il faut mener le montage expérimental avec un thermomètre pour contrôler la température de chauffage.

#### 4 - Equilibre liquide-vapeur d'un corps pur

L'étude de la distillation nécessite la connaissance des lois des équilibres liquide - vapeur pour les corps purs et les tensions de vapeur pour les mélanges.

Lorsque l'équilibre physique s'établit entre le liquide et la vapeur :

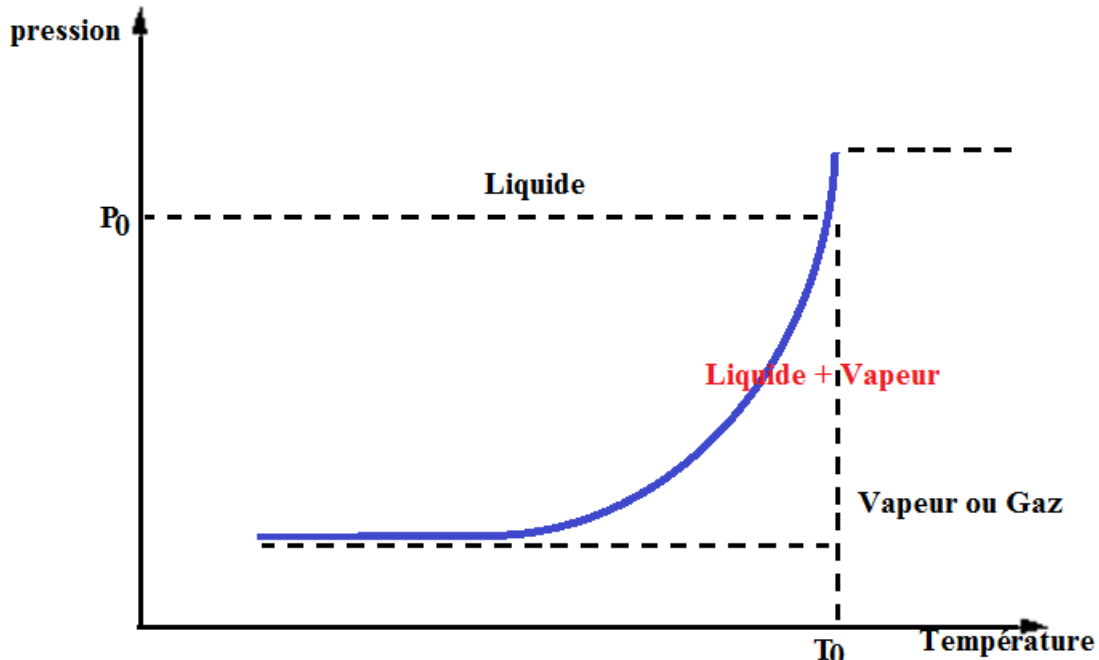
La vapeur au-dessus du liquide est dite saturante. Sa pression  $P_0$  est dite :

- pression de vapeur saturante ou

- tension de vapeur.

Cette grandeur  $P_0$  est caractérisée par :  $P_0 = \text{cste}$  à  $T = \text{cste}$ .  $P_0$  augmente quand  $T$  augmente  
 $P_0$  est indépendante de la quantité de liquide.

Le domaine (Liq + Vap) est représenté par la courbe :



Les gouttelettes de liquide vont être transformées en bulles de gaz

Figure IV-2 : Diagramme de pression température ou courbe de tension de vapeur.[7]

### 5 - Mélange azéotrope

Un azéotrope est un mélange de liquides qui conserve sa composition et le point d'ébullition pendant la distillation . Il est également connu comme un mélange azéotropique ou d'un mélange à point d'ébullition constant. L'azéotropie se produit lorsqu'un mélange est porté à ébullition pour produire une vapeur qui a la même composition que le liquide. Le terme est dérivé en combinant le préfixe « a », qui signifie « non » et les mots grecs pour faire bouillir et en tournant. Le mot a été inventé par John Wade et Richard William Merriman en 1911.

En revanche, les mélanges de liquides qui ne forment pas un azéotrope dans toutes les conditions sont appelés zéotropiques. Un mélange azéotrope, ou un azéotrope, présente alors certaines propriétés physiques, qui sont celles des corps purs, et notamment la propriété d'avoir la même composition en phase gazeuse et en phase liquide. La température d'ébullition d'un azéotrope est inférieure à la température d'ébullition du mélange des mêmes corps dans d'autres proportions. L'azéotrope est dit positif si sa température d'ébullition est inférieure à celle des constituants purs, négatif dans le cas contraire.



**5 -a - Cas des azéotropes :** Il s'agit d'un mélange binaire non idéal. Pour les mélanges d'azéotropes, les courbes d'ébullition et de rosée passent par un  $T_{oeb}$  minimum ou maximum de température  $T_m$  où elles se confondent. La composition  $X_m$  appelée composition azéotrope.

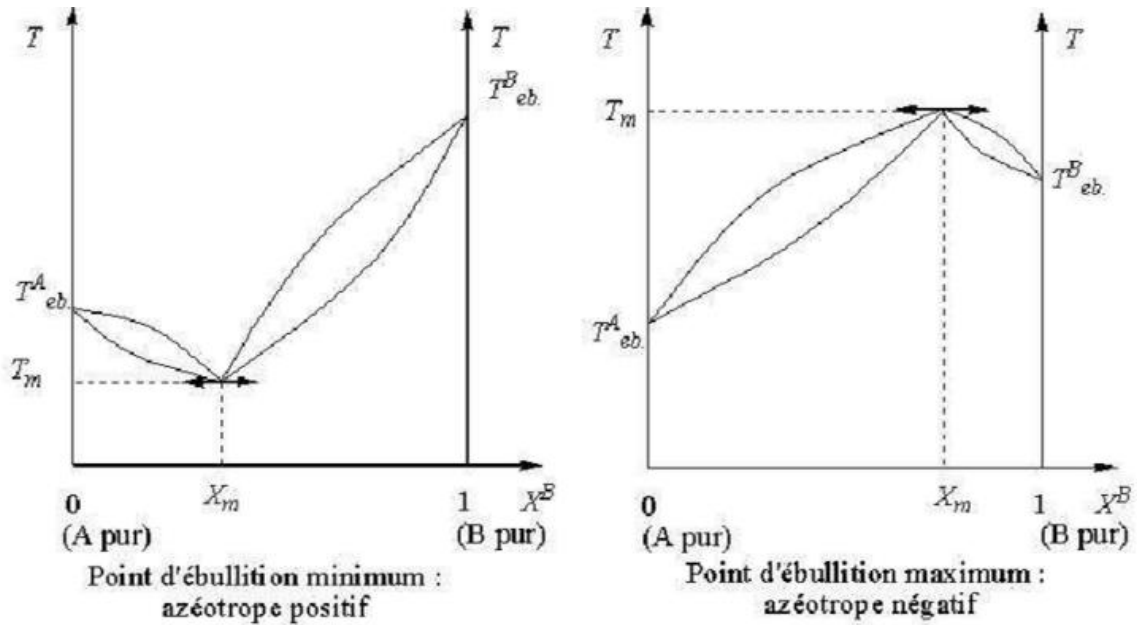


Figure IV-3 : Point d'ébullition d'un azéotrope.[8]

### Applications à la distillation

#### Application 1 :

Récupération du dioxyde de carbone

- a. Avec quoi vérifie-t-on qu'un gaz contient du dioxyde de carbone et que doit-on observer ?
- b. On récupère un gaz dans une éprouvette. Recopiez et complétez le schéma ci-dessous montrant le test permettant de vérifier que ce gaz est bien du dioxyde de carbone.

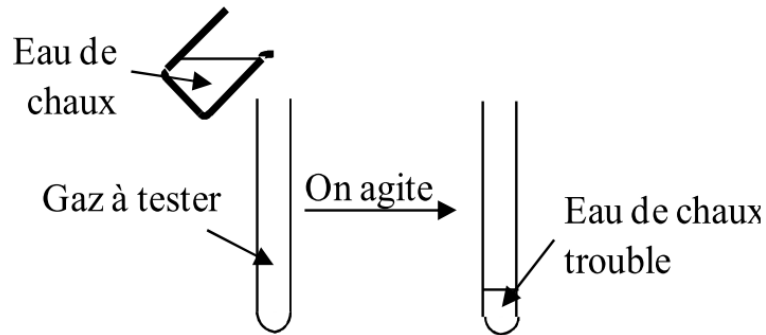




**Réponse 1 :**

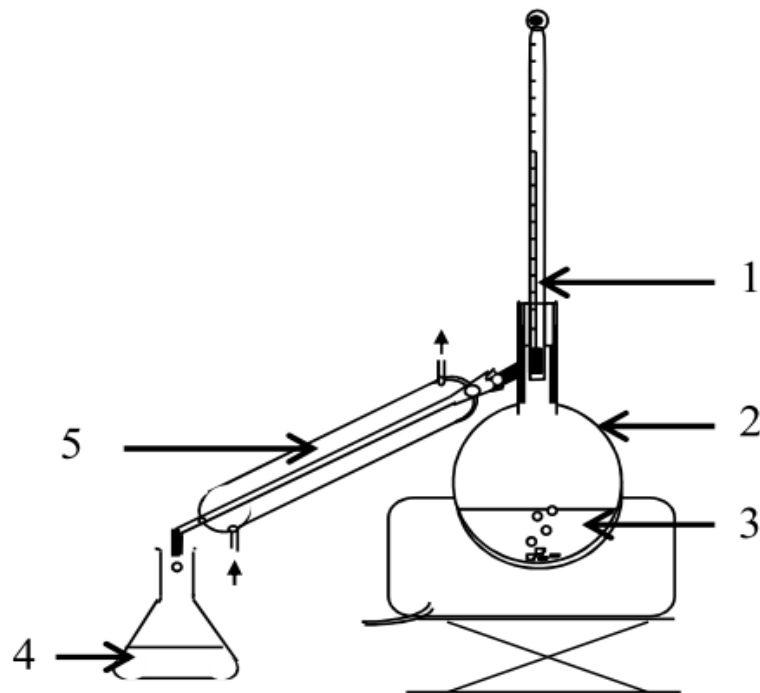
a. On teste la présence du dioxyde de carbone avec de l'eau de chaux. On doit observer l'eau de chaux blanchir.

b.



**Application 2 :**

Le numéro 3 dans le schéma ci-contre indique l'eau minérale qu'on a placée dans le ballon.



a. Que trouve-t-on dans le récipient numéro 4 ?

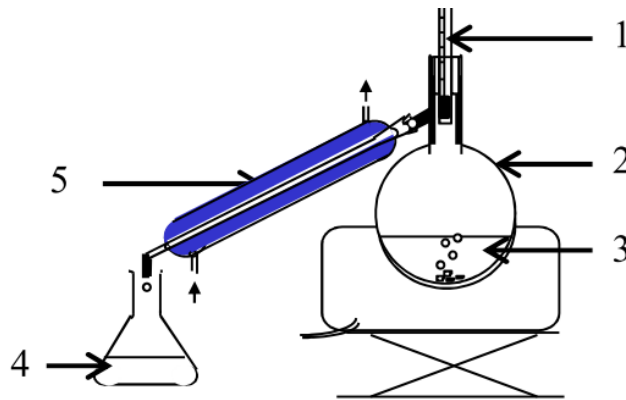
b. Coloriez avec précision où se trouve l'eau de refroidissement.

- c. Expliquez ce qui se passe dans le ballon (numéro 2) et ce qu'il reste à la fin de l'expérience.  
 d. Expliquez ce qui se passe dans le dispositif numéro 5.

**Réponse 2 :**

a - *On y trouve de l'eau pure.*

b.



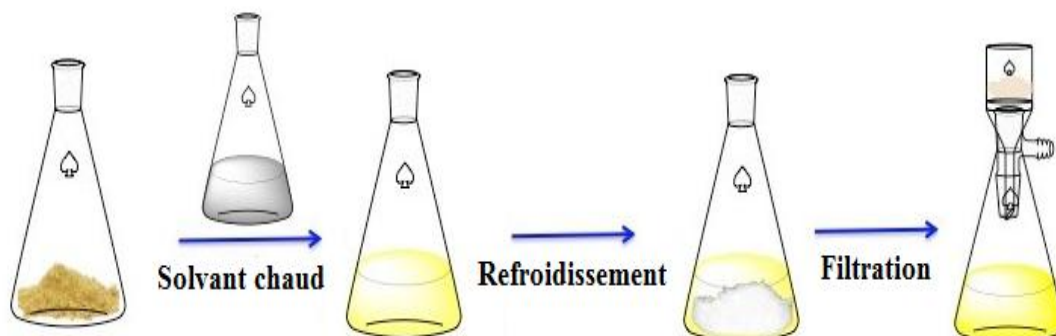
c. *L'eau minérale se vaporise. Lorsqu'il ne reste plus d'eau, il reste des traces blanches de sels minéraux.*

d. *La vapeur d'eau formée dans le ballon est refroidie et se liquéfie.*

## Chapitre V : Séparation par recristallisation

La recristallisation est une technique de purification destinée à séparer un produit cristallin précieux des impuretés indésirables dissoutes dans la liqueur mère. En termes simples, la recristallisation est le procédé où une matière cristalline à l'état solidifié est re-dissoute puis recristallisée afin de produire des cristaux d'une taille, d'une forme et d'une pureté données au rendement défini. Les mécanismes sous-jacents, la dissolution et la recristallisation permettent aussi de réduire l'énergie interne des cristaux pour atteindre un meilleur équilibre énergétique global et obtenir un polymorphe stable. La recristallisation est généralement utilisée à dessein pour optimiser les cristaux et les procédés. Une recristallisation incontrôlée peut entraîner la formation indésirable d'hydrates et de solvates, ou la transformation en polymorphes.

La recristallisation est une technique utilisée pour purifier les composés solides qui ont tendance à être plus solubles dans les liquides chauds que dans les liquides froids. Au cours de la recristallisation, un composé solide impur est dissous dans un liquide chaud jusqu'à ce que la solution soit saturée et qu'on laisse refroidir. Le composé devrait alors se forger en cristaux relativement purs. Idéalement, toutes les impuretés présentes resteront dans la solution et ne figureront pas dans les cristaux en pleine croissance (Figure V-1). Les cristaux peuvent alors être retirés de la solution par filtration. Pas tout le composé est récupérable, une certaine quantité restera dans la solution et sera perdue.



- L'abaissement de température fait un **recul** dans la précipitation des sels et pour cela une partie de soluté se dépose.
- La solution dans ce cas apparaît comme **sursaturée**.

Figure V-1. Régime général de recristallisation.

Généralement la recristallisation n'est pas considérée comme une technique de séparation, il s'agit plutôt d'une technique de purification dans laquelle une petite quantité d'impureté est éloignée d'un composé. Toutefois, si les propriétés de solubilité des deux

composés sont suffisamment différentes, la recristallisation permet de les séparer, même s'ils sont présents en quantités presque égales. La recristallisation fonctionne mieux lorsque la plupart des impuretés ont déjà été enlevées par une autre méthode, comme la chromatographie sur colonne ou extraction.

## 1 - Choix du solvant

Le choix du solvant est primordial pour réussir la recristallisation. Le composé à purifier doit être insoluble à froid et soluble à chaud dans le solvant. Lorsque la solubilité à chaud est 5 fois supérieure à celle à froid, le solvant est correct. On peut pour cela, utiliser des couples de solvants miscibles dont la solubilité du composé est différente dans chacun des solvants.

Comme toute étape de purification, cette opération engendre des pertes. Le choix d'un solvant adéquat permettra de limiter au maximum ces pertes.

Le solvant de recristallisation doit également :

- ne pas réagir avec le produit à purifier
- ne pas dissoudre les impuretés à chaud et à froid
- avoir un point d'ébullition le plus bas possible
- être le moins toxique possible

## 2 - Sélection de la méthode de cristallisation

**2 – a - Recristallisation par refroidissement :** Cette méthode de recristallisation est recommandée pour les systèmes soluté/solvant faiblement solubles à température ambiante et dont la solubilité augmente fortement en fonction de la température. Le soluté peut être dissous en grande quantité à haute température et avec sa faible solubilité à basse température, le refroidissement contrôlé permet de déclencher la recristallisation.

La recristallisation par refroidissement n'est pas adaptée aux solutés thermosensibles qui se décomposent à haute température.

**2 – b - Recristallisation par anti-solvant (Non-solvant) :** Cette méthode de recristallisation est adaptée aux systèmes soluté/solvant fortement solubles à faible température, si un anti-solvant (dit aussi un non-solvant) miscible est à disposition. L'ajout contrôlé de l'anti-solvant réduit la solubilité du mélange et déclenche la recristallisation. Il existe deux façons de procéder : l'ajout d'anti-solvant à la solution de produit et l'ajout de solution de produit à l'anti-solvant (ajout inversé). Les inconvénients de la recristallisation par anti-solvant sont l'ajout d'un solvant supplémentaire, la sursaturation locale élevée au point d'ajout, la productivité volumétrique réduite et la nécessité de séparer le solvant en aval.

**2 – c - Recristallisation par évaporation :** Cette méthode est requise lorsqu'aucun anti-solvant n'est disponible et que la solubilité est élevée à faible température. L'extraction du solvant réduit la solubilité dans le mélange restant. Lorsque le niveau de sursaturation est

suffisant, la recristallisation se déclenche. La recristallisation par évaporation pose plusieurs difficultés, notamment l'introduction de bulles d'air qui peuvent être source de nucléation et la difficulté à prédire les points d'ensemencement et l'extrapolation.

**2 – d - Recristallisation par réaction (précipitation) :** Cette méthode décrit la création du soluté souhaité par réaction chimique entre deux composés complexes ou par une neutralisation acide/base. La réaction chimique en cours augmente la sursaturation du soluté, qui finit par se recristalliser. Le déclenchement de la sursaturation peut être extrêmement rapide, entraînant une sursaturation locale élevée au point de mélange, une nucléation importante, un faible contrôle du procédé et une manipulation difficile en aval.

### 3 - Recristallisation à deux solvants

1° -Le solvant 1 est porté à ébullition au bain-marie.

2° -Le produit est dissous dans un minimum de solvant 1 chaud (bouillant).

3° -On ajoute doucement un peu de solvant 2 chaud jusqu'à apparition d'un léger trouble (sursaturation).

4° -On fait disparaître le trouble à l'aide de quelques gouttes de solvant 1 chaud.

5° -Laisser refroidir à température ambiante puis rinçage avec le solvant 2 froid.

#### Remarque :

- La température de fusion se mesure sur un produit recristallisé et sec. Elle dépend de l'organisation du réseau cristallin.
- Placez votre produit dans un appareil à point de fusion à capillaire, augmentez doucement la température et observez à travers la loupe la liquéfaction du produit. Notez la plage de température.
- La recristallisation est une méthode de purification très pratique, qui demande peu d'efforts, mais parfois de la patience. Le rendement n'est jamais parfait, car il reste toujours du produit dissous dans les eaux-mères. Une cristallisation de ces eaux-mères peut être tentée après évaporation du solvant. Ne jamais jeter les eaux-mères avant d'avoir obtenu un rendement acceptable.

La pureté des cristaux est déterminée par la mesure du point de fusion de ces derniers.

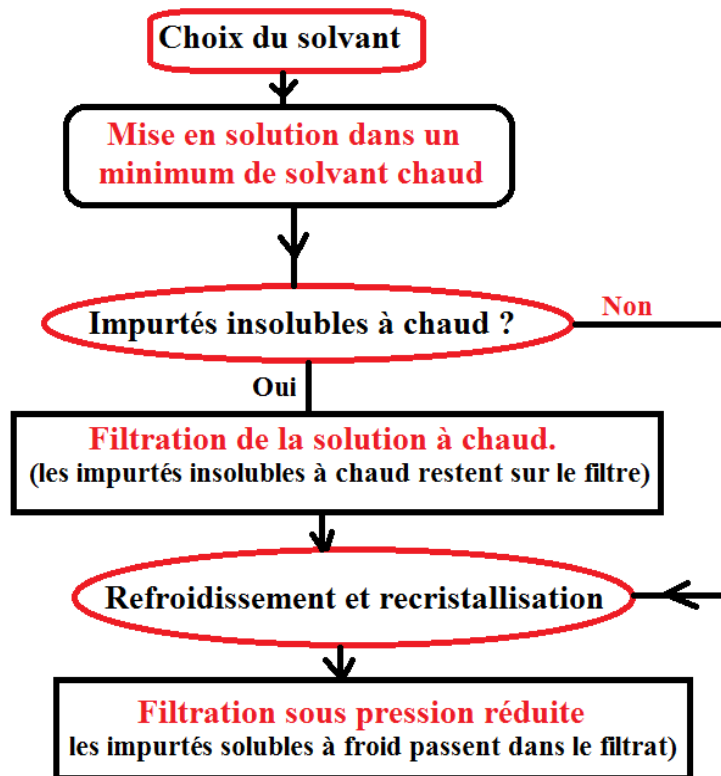


Figure V-2 Les différentes étapes de la recristallisation

## Chapitre VI : Séparation par centrifugation

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelée centrifugeuse. Cette technique ne fait pas partie des opérations unitaires en génie des procédés.

### 1 - Centrifugation analytique en chimie

C'est une méthode d'analyse des suspensions et émulsions donnant des informations sur leur : granulométrie, masse, taille, forme ainsi que leur composition. Plusieurs types d'expériences existent : la stabilité, la vitesse de sédimentation et l'équilibre de sédimentation.

### 2 - Intérêt de la technique de centrifugation

L'intérêt majeur de cette technique est qu'elle permet d'obtenir une distribution de granulométrie indépendante des propriétés optiques des matériaux dispersés. On monitore lors de la centrifugation les changements de densité optique dus aux déplacements des fractions pour en déterminer la vitesse de migration et on obtient une distribution granulométrique pondérée par la vitesse de migration des objets. Cette distribution peut être convertie en intensité, masse ou volume, il faudra alors indiquer la densité des particules et la viscosité du liquide porteur pour résoudre l'équation de Stokes et isoler le diamètre sphérique équivalent.

Les expériences de vitesse de sédimentation sont extrêmement utiles car rapides (entre 1 et 3 heures) et visuelles, puisque l'on sépare les espèces. Elles permettent de détecter des hétérogénéités, de mettre en évidence des phénomènes de dissociation ou d'association, des tendances à l'attraction ou à la répulsion, et dans certains cas de déterminer les poids moléculaires.

Les constituants contenus dans un liquide possédant une taille et une masse qui correspondent à celle d'une cellule, peuvent être séparés par centrifugation. Ces particules sont soumises à plusieurs types de force : la force de gravité, la poussée d'Archimède et pour la majorité d'entre elles; l'agitation moléculaire.

La centrifugation permet de séparer des constituants de taille et de masse très variables contenus dans un liquide, depuis des molécules jusqu'à des cellules entières. Tous les constituants contenus dans un échantillon sont soumis à la gravité, force qui s'exerce du haut vers le bas, et à la poussée d'Archimède, force qui s'exerce du bas vers le haut. En dehors du cas particulier dans lequel ces deux forces sont parfaitement équilibrées (voir plus bas « La centrifugation à l'équilibre »), on pourrait donc s'attendre qu'avec le temps tous les constituants finissent par tomber au fond du récipient dans lequel ils se trouvent

(sédimentation) ou remontent à la surface. C'est d'ailleurs ce qui arrive pour certains mais pour la majorité d'entre eux, un autre phénomène intervient qui empêche ce résultat et qui est l'agitation moléculaire. Elle n'a pas de direction privilégiée, et à l'échelle microscopique l'agitation moléculaire est de très loin plus importante que la gravité et la poussée d'Archimède, de sorte que les effets de ces dernières sont négligeables (voir Fig. VI-1).

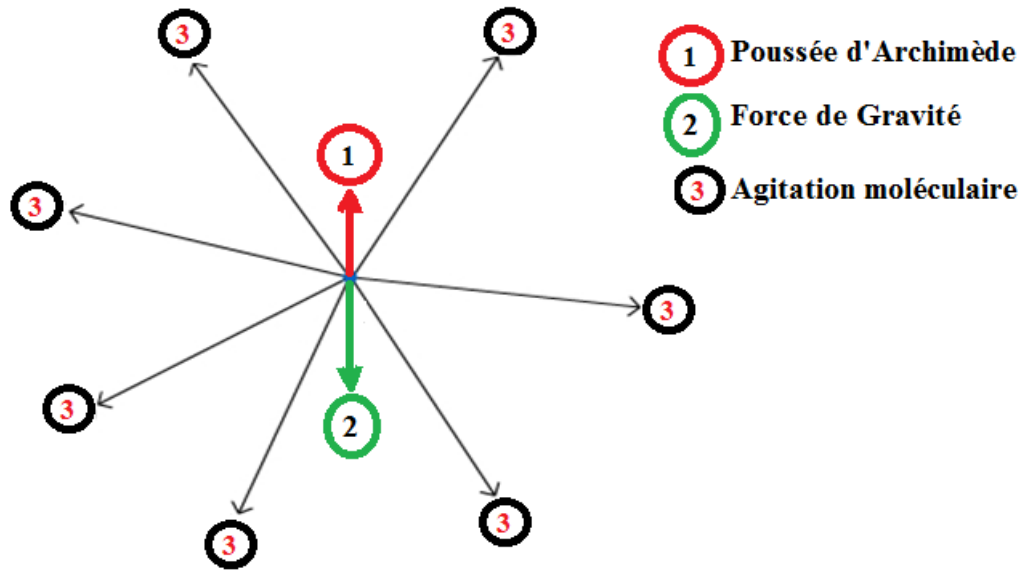


Figure VI-1 : Forces s'exerçant sur une particule en suspension dans un liquide.

La gravité et la poussée d'Archimède sont faibles, comparées à l'agitation moléculaire. Cette dernière peut entraîner un mouvement de la particule, mais comme elle n'a pas de direction privilégiée, statistiquement l'ensemble des particules ne se déplace pas.

En faisant tourner l'échantillon, on fait apparaître une nouvelle force, la force centrifuge, qui est une accélération qui s'exerce radialement vers l'extérieur de l'axe de rotation (voir Figure VI-1). Pour un constituant donné, en choisissant correctement la vitesse de rotation, l'accélération obtenue peut devenir prépondérante par rapport à l'agitation moléculaire, ce qui entraîne sa sédimentation vers le fond du récipient ou sa remontée. L'accélération obtenue, notée  $g$ , est fonction de la vitesse angulaire de rotation et de la distance à l'axe de rotation. Elle est donnée par la formule suivante :

$$g = w^2 r = 1,119 \cdot 10^{-5} \cdot r \cdot n^2$$



avec  $w$  : vitesse angulaire (rad/s).  
 $r$  : distance à l'axe de rotation.  
 $n$  : nombre de rotations par minute (rpm).

### 3 - Les paramètres de la centrifugation

Parmi les principaux paramètres qui influent la centrifugation sont :

\*Ceux du produit lui-même :

- différence de densité particules-fluides à séparer.
- taille des particules.
- Viscosité.

\* Ceux de la machine de centrifugation :

- force appliquée (vitesse, diamètre du bol...).
- surface de la séparation (nombre d'assiettes, diamètre du bol...).
- Plus la rotation est rapide, plus la centrifugation est efficace.

**Exemple :** À l'aide d'une centrifugeuse, on peut séparer les globules rouges du plasma sanguin.

Certaines techniques peuvent être employées pour modifier les caractéristiques du produit (réchauffage, utilisation d'agents flocculant, d'agents mouillants...)

### 4 - Mécanisme de centrifugation

L'échantillon est placé dans un tube de centrifugation et soumis à une vitesse angulaire élevée. Les particules ayant une force centrifuge la plus importante auront le taux de sédimentation le plus grand et elles sont préférentiellement tirées vers le bas du tube.

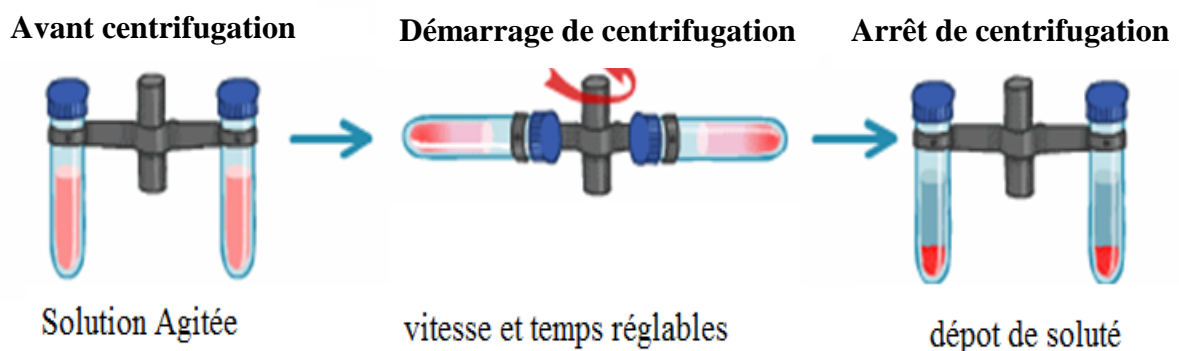


Figure VI-2 : Principe de centrifugation.

## 5- Manipulations à la centrifugation

1° - Verser le mélange dans une ou plusieurs éprouvettes.

2° - Boucher les éprouvettes.

Cette étape peut être omise selon le type de centrifugeuse utilisée. Il faut se référer au guide d'utilisation de la centrifugeuse en cas de doute.

3° - Placer les éprouvettes dans la centrifugeuse de manière à ce que le poids soit réparti uniformément.

4° - Démarrer la centrifugeuse. Si la centrifugeuse se met à bouger ou à vibrer, il faut immédiatement arrêter la centrifugeuse et vérifier la répartition du poids dans la centrifugeuse.

5° - Après quelques minutes, arrêter la centrifugeuse. Il faut que la centrifugeuse soit complètement arrêtée avant d'ouvrir le couvercle.

6° - Verser tranquillement le liquide surnageant dans un autre contenant.

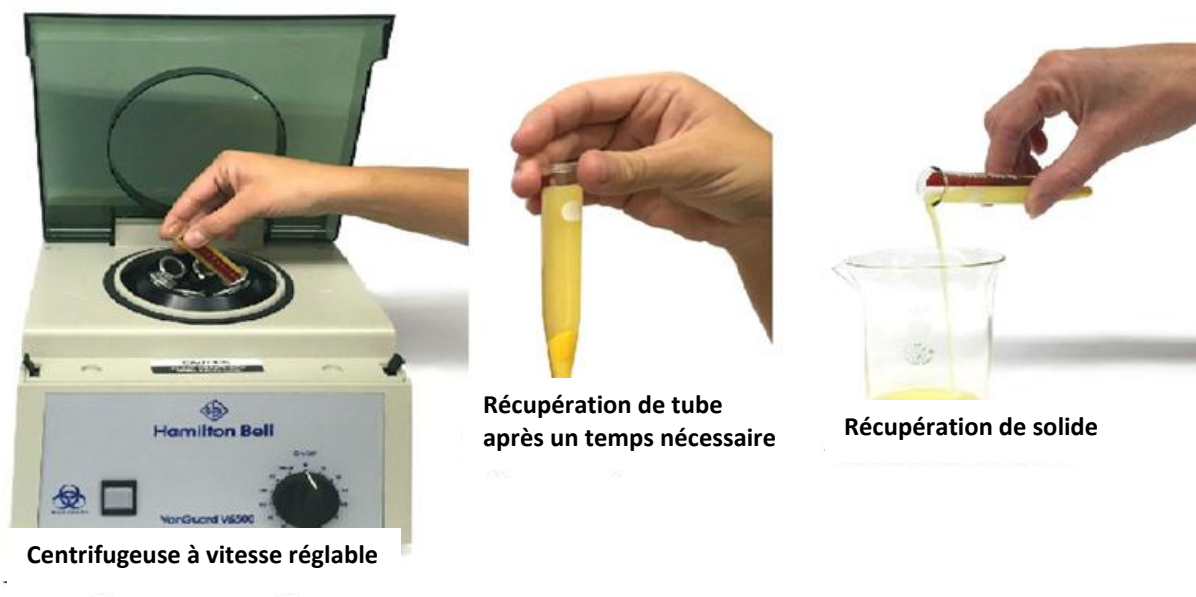


Figure VI-3 : Manipulation à la centrifugation.

### Remarque :

- La centrifugation concerne les mélanges hétérogènes difficilement filtrés où les particules de solide sont généralement fines et très attachées à la solution.
- Cette technique est utilisée pour des mélanges de petite quantité, elle n'est pas utilisée pour récupérer des grandes quantités. La centrifugation est une technique d'analyse mais non d'industrie. Donc la centrifugation est utilisée pour récupérer des petites quantités à analyse quantitative, comme dans l'analyse des métaux lourds dans l'eau.

- La centrifugation est le deuxième moyen utilisé après filtration. On procède toujours à une filtration de mélange hétérogène mieux qu'une centrifugation si la quantité à traiter est considérable. Si la filtration ne donne pas de résultats fiables et on ne peut pas récupérer le produit par défaut de passage de particules de solide dans le filtre, on doit à ce moment procéder à la centrifugation.

## 6 - Domaines d'applications de la centrifugation

La technique de centrifugation est très utilisée dans plusieurs domaines scientifiques et industriels on cite à titre d'exemple :

- Epuration et traitement des eaux.
- Séparation de suspensions huileuses peu chargées en matières en suspension.
- Séparation de suspensions boueuses très chargées en huile.
- Traitement des eaux usées : désinfection, chloration, épaissement des boues dans les stations d'épuration des eaux usées.

Les machines industrielles utilisées dans ce cas sont des séparateurs à assiettes appelés clarificateurs à disques.

- Analyse médicale du sang et d'urines.
- Séparation de phases dans la biochimie et la séparation cellulaire.
- Recherches et applications cliniques actuelles qui se basent sur l'isolation de cellules, d'organes sub-cellulaires et de macromolécules.

## Chapitre VII : Séparation par filtration

C'est un procédé permettant de séparer une phase continue (liquide ou gazeuse) et une phase dispersée (solide ou liquide) initialement mélangées. La séparation se fait en faisant passer le mélange au travers un milieu filtrant, milieu poreux adapté aux caractéristiques de la suspension à filtrer. Le mélange à filtrer est versé progressivement dans le filtre.

La filtration est une méthode de séparation qui peut être utilisée dans le cas d'un mélange hétérogène de liquide et de solide. Il est par exemple possible de filtrer :

- un mélange d'eau et de terre
- un mélange de café (boisson) et de poudre de café
- un mélange d'eau et de feuille de thé
- un mélange de cristaux de sel et d'une solution salée saturée

La filtration a pour objectif principale :

- de récupérer un solide (formé par exemple lors d'une synthèse où les réactifs sont dissous en solution)
- de récupérer la phase liquide (par exemple dans le but d'obtenir une boisson telle que le thé ou le café)

### 1 - Définition de la filtration

C'est une opération permettant de séparer les constituants d'un mélange liquide-solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation : elle est donc plus utilisée.

On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation).

### Remarque

La séparation des phases solide-liquide nécessite :

- Une force qui peut être simplement la gravité terrestre et l'opération de séparation est une décantation.
- La force peut être créée artificiellement en imposant au liquide un mouvement circulaire très rapide ce qui produit une accélération centrifuge : c'est la centrifugation.
- Il est également possible de faire circuler le fluide à travers un corps perméable dont la grandeur des pores est inférieure à celle des particules du corps solide qui est ainsi retenu : c'est la filtration.

L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité).

Le liquide ayant subi la filtration est nommé filtrat ou perméat, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommé résidu, réténtat ou gâteau.

La filtration peut aussi désigner le phénomène passif d'épuration naturelle ou de diminution de la turbidité qui se produit quand l'eau pénètre un lit de sable ou de sédiment pour rejoindre la nappe.

La filtration est une technique très utilisée dans le domaine de l'agroalimentaire, de la chimie, de la pharmacie et par de nombreuses espèces animales, principalement aquatiques. Chez les animaux filtreurs (éponges, bivalves...), c'est un mode actif d'alimentation. Le rein assure également une fonction de filtration.

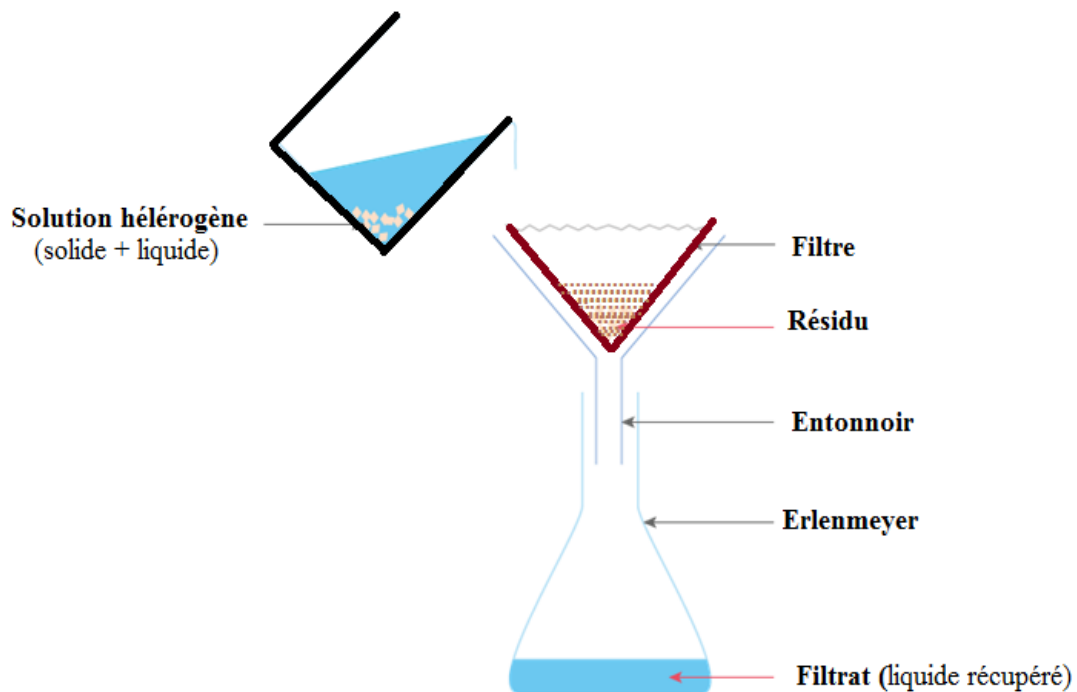


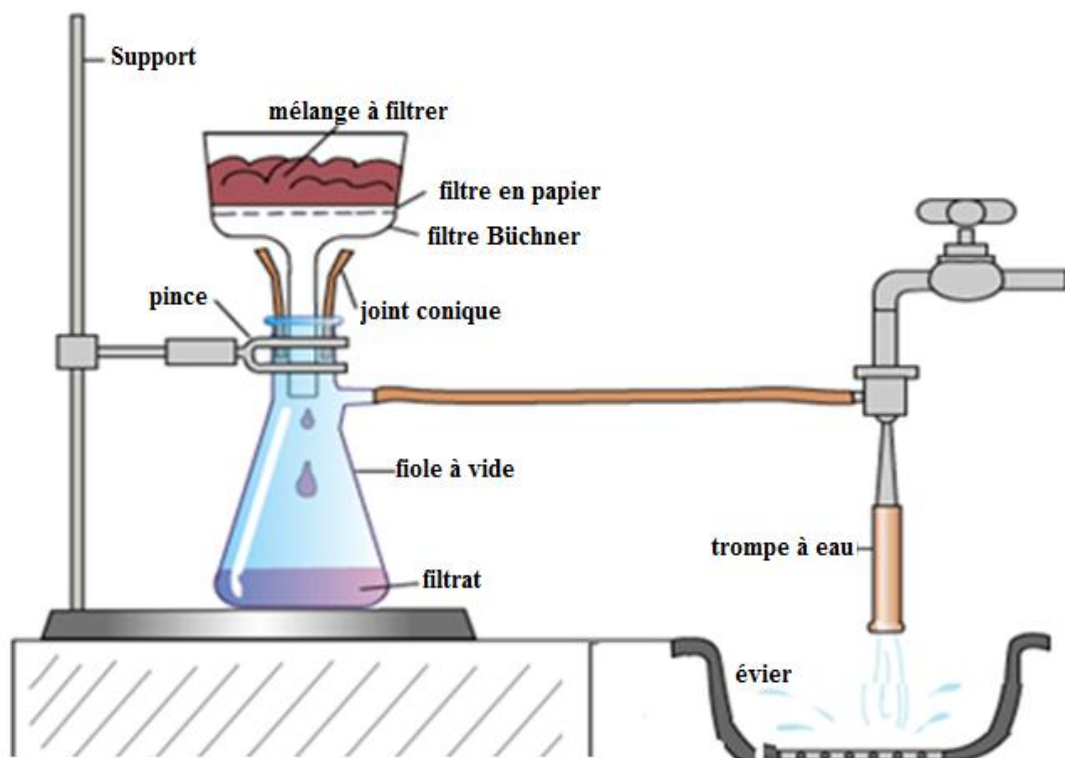
Figure VII-1 : Montage de filtration.

Il existe plusieurs techniques de filtration :

- La filtration frontale, la plus connue, consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface du filtre. C'est la technique employée par exemple pour les filtres à café. Les particules étant retenues par le filtre, cette technique est limitée par l'accumulation des particules à sa surface, qui finissent peu à peu par le boucher (colmatage).
- La filtration tangentielle, au contraire, consiste à faire passer le fluide tangentiellement à la surface du filtre. C'est la pression du fluide qui permet à celui-ci de traverser le filtre.

Les particules, dans ce cas, restent dans le flux de circulation tangentiel, et le bouchage s'effectue ainsi beaucoup moins vite. Cependant, cette technique est réservée à la filtration des très petites particules, d'une taille allant du nanomètre jusqu'au micromètre.

- Filtration par gravité : Lors d'une telle filtration l'écoulement du liquide à travers le filtre n'est causé que par son propre poids. Si les mailles du filtre sont resserrées, cet écoulement peut être long mais il est possible de l'accélérer en modifiant la pression.
- Filtration sous pression réduite dite aussi filtration sous-vide : En laboratoire, on filtre ce mélange hétérogène mais pour accélérer le processus de filtration, la technique de filtration sous vide est privilégiée. Par dépression, le liquide est aspiré dans la fiole à vide alors que la partie solide du mélange hétérogène reste sur le filtre et semble sécher. Exemple : On récupère le restant de fleurs de lavande presque sec et le liquide coloré marron violacé qui présente une odeur forte de lavande.



Cette technique remplace la filtration sur papier mais plus **rapide**, elle nous permet de gagner du temps

Figure VII-2 : Montage de filtration sous-vide rapide.[9]

La filtration est souvent utilisée en complément d'une décantation, qui permet d'éliminer de nombreuses particules et évite au filtre de se boucher pendant la filtration. L'efficacité d'un filtre dépend de la taille de ses mailles et de leur formes (feuille, plaques, cartouche, ...).

## 2 - Types de filtres

**2 – a - Filtre en profondeur** : possède une épaisseur  $>$  mm, il est obtenu par compactage des matériaux fibreux ou pulvérulents. Il est caractérisé par une rétention qui se fait principalement par adsorption.

**2 – b - Filtre écran (membrane)** : Il est généralement de très faible épaisseur (de 100 à 150  $\mu\text{m}$ ). Il fait la rétention beaucoup plus par criblage, très peu par adsorption et il est caractérisé par une grande porosité.

## 3 - Caractéristiques physiques des filtres

- Capacité de rétention : Correspond au diamètre de la plus grande particule solide qui passe à travers le filtre.

Pour le criblage) : -> Diamètre moyen des pores

Pour l'adsorption : -> Seuil de rétention

- Diamètre moyen des pores appelé aussi porosité et il est déterminée par la mesure d'une pression, selon la formule suivante :

$$d = K \frac{4\alpha}{P}$$

Avec d : diamètre des pores

k : cste des conditions opératoires

$\alpha$  : tension superficielle du liquide

et P : pression

- Seuil de rétention qui est le diamètre de la plus grande particule sphérique solide qui passe à travers du filtre dans des conditions données.

- Le débit qui en pratique est déterminé en mesurant le temps que met un volume de liquide pour traverser le filtre. Il s'exprime en ml/min ou en  $\text{m}^3/\text{h}$ .

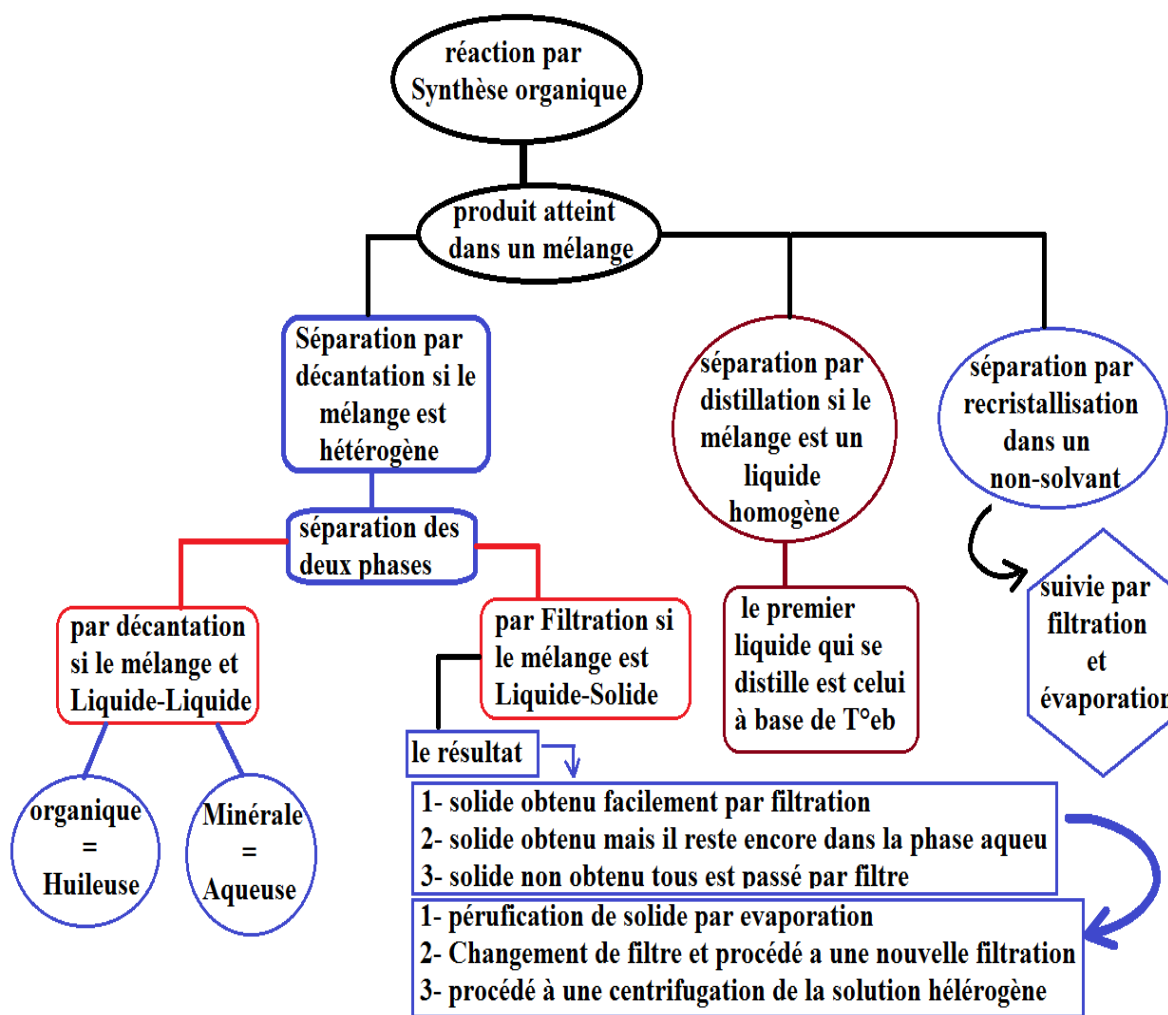
## 4 - Différentes formes de filtre

Vu leurs utilité dans l'opération industrielle de filtration, plusieurs formes de filtre ont été inventées. Les plus utilisés sont :

- Les filtre naturels tels que : la poudre de charbon, le kaolin, les fibres de verre, la terre d'infusoire, les argiles, la laine et le coton.
- Les filtres cartouche et les filtres membrane
- Lesessoreuses : Action d'une force centrifuge pour accélérer l'opération

- Filtre de type Büchner : En porcelaine, de forme cylindrique avec un tamis à gros trous, on place dessus un filtre circulaire en papier, suffisamment grand pour couvrir le tamis.
- Filtre en verre fritté. C'est un entonnoir en verre qui contient un disque en verre fritté.

La figure VII-3 montre comment récupérer un produit d'une synthèse organique selon le résultat de mélange.



FigureVII-3 : Schéma de récupération de produits d'une synthèse organique.

## Applications à la Filtration

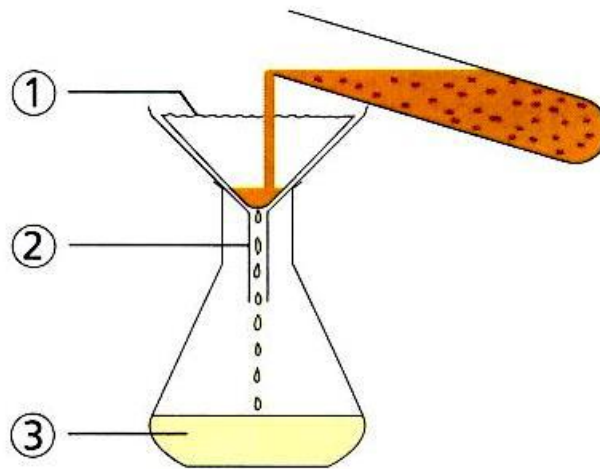
### Application 1 :

Le schéma ci-dessous présente une technique de séparation des constituants d'un mélange hétérogène.

1. Comment se nomme cette technique ?



2. Attribue à chaque numéro une légende à choisir parmi les mots suivants : filtrat ; entonnoir; filtre ; mélange hétérogène.
3. Où se trouve le mélange homogène et le mélange hétérogène ?



**Réponse 1 :**

1. Il s'agit d'une filtration.

2.

1 : filtre ; 2 : entonnoir ; 3 : filtrat.

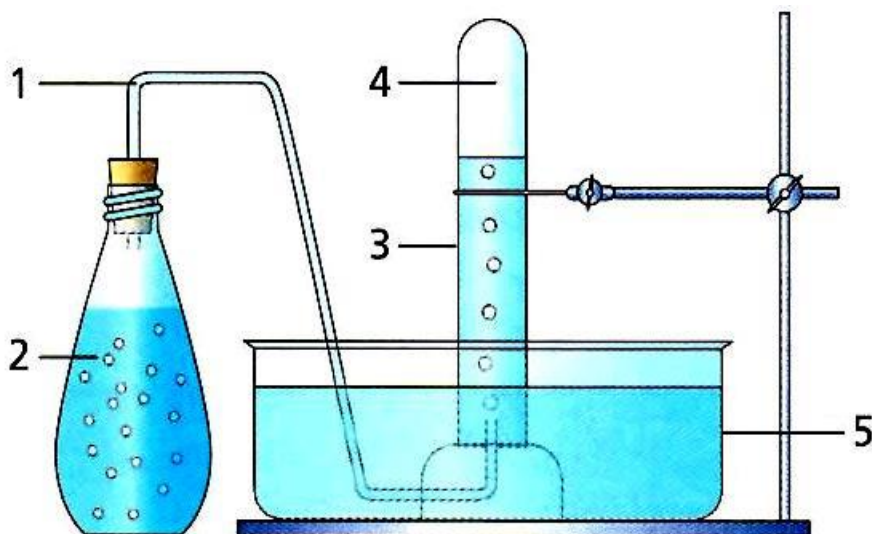
3. Le liquide homogène est en 3 (filtrat) ; le mélange hétérogène est dans le tube à essai.

**Application 2 :**

Le schéma ci-dessous représente un dispositif permettant de recueillir le gaz qui s'échappe d'une boisson gazeuse.

Attribue, à chaque numéro, une légende à choisir parmi les propositions suivantes :

Cuve à eau ; tube à essai ; tube à dégagement ; eau gazeuse ; gaz recueilli.



**Réponse 2 :**

- (1) Tube à dégagement (2) eau gazeuse  
 (3) tube à essai (4) gaz recueilli (5) cuve à eau

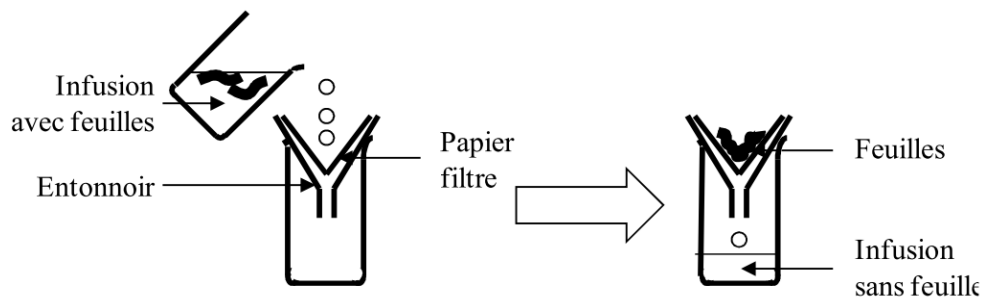
**Application 3 :**

J'ai préparé une infusion à la menthe en plongeant des tout petits morceaux de feuilles de menthe. Je voudrais séparer les morceaux de feuilles de menthe qui flottent dans l'infusion mais pas en les récupérant un par un avec une cuillère.

- Quelle est le nom de la technique à utiliser ?
- Faites le schéma de cette expérience.
- Expliquez ce qui se passe et pourquoi on parvient à cette séparation.

**Réponse 3 :**

- La technique à utiliser pour séparer les feuilles de la tisane est une filtration.
- 



- Les trous du filtre sont trop petits pour laisser passer les feuilles de menthe. Mais ils sont assez gros pour laisser traverser la tisane liquide.

## Chapitre VIII : Séparation par extraction

### 1 - Introduction

Les extractions sont parmi les méthodes les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges. Cette technique utilise un moyen pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques ou physiques. Le moyen d'extraction n'est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange.

L'opération d'extraction assure un transfert du composé à extraire entre le mélange initial et le moyen d'extraction. L'évolution des techniques d'extraction est motivée par la diversité des matières premières et par l'optimisation des conditions d'échange entre phases tout en cherchant à minimiser la consommation de solvant. C'est au cours du 18<sup>ème</sup> siècle que commence l'utilisation de solvant organique pour l'extraction des matières naturelles.

L'extraction est une opération ancienne utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, sous formes de breuvages, drogues ou parfums.

Les solvants utilisés dans ces procédés de séparation des produits végétaux sont généralement l'eau, les alcools, les solvants organiques et/ou chlorés, etc. L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre :

- D'une phase liquide à une autre phase liquide.
- D'une phase solide à une phase liquide. C'est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un organisme (animal ou végétal) selon diverses techniques.

### 2 - Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une technique d'extraction par solvant qui consiste à extraire une espèce chimique se trouvant dans un solide pour la transférer dans un solvant choisi judicieusement (exemples : la macération, l'infusion et la décoction).

Historiquement, l'extraction solide-liquide appelée aussi l'extraction par solvant est l'une des opérations unitaires les plus anciennes. Accomplie couramment à la maison où elle s'apparente directement à la réalisation du café quotidien, elle est aussi très employée en industrie particulièrement en hydrométallurgie (dissolution sélective de minerais ou

lixiviation) et dans l'industrie agroalimentaire et des cosmétiques (sucre de betteraves, huiles, essence naturelles...).

Ce type d'extraction est lent et se réalise à l'aide d'un montage chauffage à reflux. L'extraction solide-liquide pose un problème particulier car en général, un solide ne se laissera pas traverser par un liquide. Il est donc nécessaire de réaliser un grand nombre d'extractions successives. On utilise pour cela un extracteur de Soxhlet, ou alors sa variante plus économique.

L'extracteur de Soxhlet porte le nom de son inventeur Franz von Soxhlet, c'est une pièce de verrerie permettant d'effectuer une extraction solide-liquide avec une grande efficacité. Les avantages de cette méthode classique (Soxhlet) :

\*L'échantillon entre rapidement en contact avec une portion fraîche de solvant, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant.

\*Cette méthode ne nécessite pas de filtration après extraction.

\*Le Soxhlet est indépendant de la matrice végétale.

L'appareil d'extraction de Soxhlet est constitué de :

- Un ballon contenant une réserve de solvant.
- Un appareil (l'extracteur proprement dit) permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse et l'évacuation de la solution vers le ballon par un siphon.
- Un réfrigérant à eau permettant de condenser les vapeurs de solvant dans la cartouche poreuse.

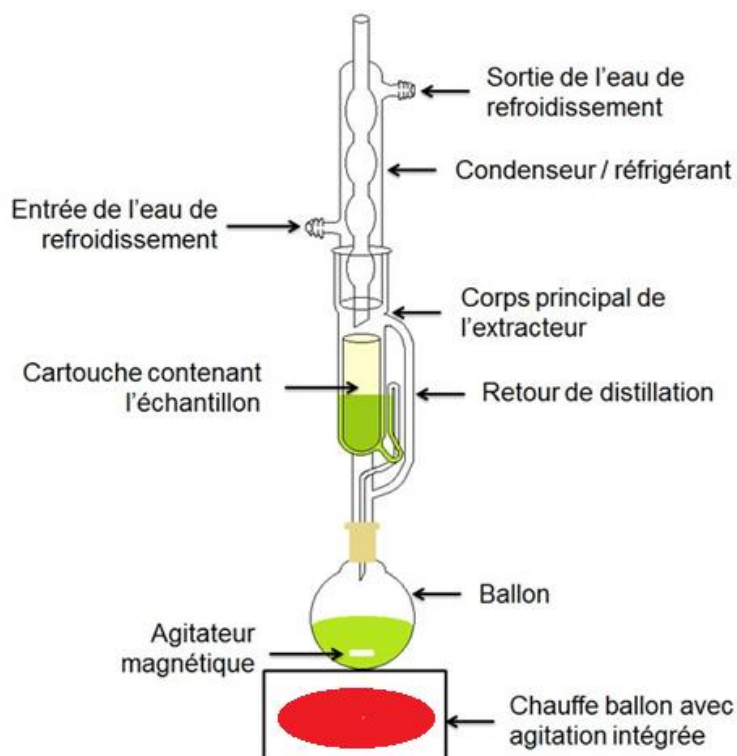


Figure VIII-1 : Montage d'extracteur de Soxhlet.[10]

Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles.

### 3 - Extraction discontinue

Les méthodes liées à l'extraction discontinue sont multiples et qui sont :

**\*La décoction** : est l'opération dans laquelle le solide est plongé dans le solvant liquide mis en ébullition. Il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermolabiles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable.

**\*L'infusion** : est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. La préparation du thé est l'exemple type de cette opération.

**\*La macération** : est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre mais reste la seule utilisable dans le cas d'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. La macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur.

\***La digestion** : est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie. Il s'agit là d'une opération plus rapide que la précédente.

#### 4 - Extraction continue

L'extraction continue est une méthode beaucoup plus longue que l'extraction discontinue, mais plus efficace.

\***Percolation** : Elle consiste à faire passer lentement un solvant à travers une couche de substance finement pulvérisée, habituellement contenue dans une cartouche de papier poreux et épais ou une pochette de papier filtre.

#### 5 - Extraction par hydrodistillation

Elle consiste à distiller un composé par entraînement à la vapeur d'eau. C'est la méthode la plus utilisée pour extraire des huiles essentielles. Elle montre ses limites lorsque les molécules à extraire sont fragiles et ne résistent pas au chauffage.

**5 – 1 Principe de l'Extraction par hydrodistillation** : La matière première aromatique naturelle est mise dans un ballon rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Sous l'action de la chaleur, les cellules végétales éclatent et libèrent les molécules odorantes qui sont entraînées par la vapeur d'eau formée. Elles passent dans un réfrigérant pour y être condensées par refroidissement. La séparation de l'eau et de l'huile essentielle se fait par différence de densité dans une ampoule à décanter. L'eau décantée appelée distillat reste très parfumée. Le distillat obtenu à partir des fleurs se nomme eau florale.

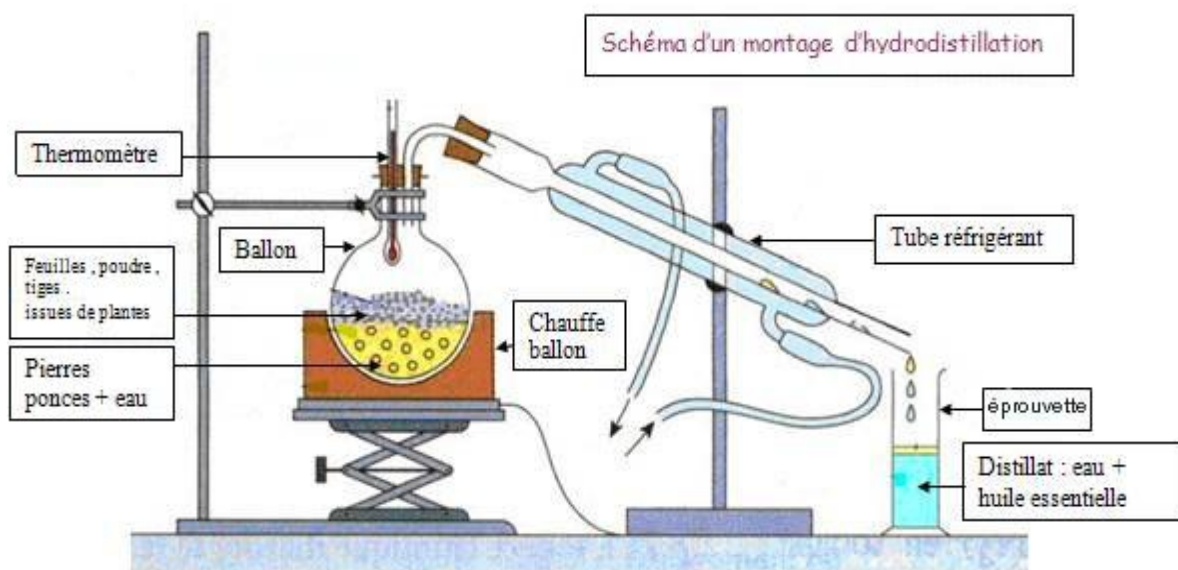


Figure VIII-2 : Montage de l'hydrodistillation.[11]

Exemple d'application d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de l'écorce d'orange

- Une orange doit être pelée (seul le zeste de l'écorce doit être pris sans la partie blanche) et découpée en petit morceaux.
- Introduire les morceaux d'écorce d'orange dans un ballon avec un peu d'eau déminéralisée et quelques grains de pierre ponce. Démarrer la circulation d'eau froide du réfrigérant puis le chauffage (thermostat au maximum au début puis ajuster par la suite)
- Laisser chauffer le mélange pendant à peu près 30 minutes tout en surveillant la température d'ébullition aux alentours de 100 °C grâce au thermomètre. Sous l'effet de la chaleur, les cellules de l'écorce d'orange éclatent et libèrent des composés organiques volatils.
- La vapeur d'eau formée entraîne les composés organiques à l'état gazeux vers le réfrigérant.
- La condensation de ce mélange gazeux provoque sa séparation en deux phases liquides :
  - La phase organique supérieure, huileuse et très odorante, appelée huile essentielle. C'est cette partie qui contient le limonène dont on a besoin
  - La phase aqueuse inférieure qui elle ne contient qu'une minorité de composants odorants.
- Pour obtenir seulement la partie huileuse, on procède à une décantation pour séparer les deux phases non miscibles grâce à une ampoule à décanter.

## 6 - Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est l'une des techniques de préparation d'échantillons les plus anciennes. C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles et sans transfert de chaleur. Cette technique permet d'extraire une substance dissoute dans un solvant, à l'aide d'un autre solvant appelé solvant d'extraction ou solvant extractif, dans lequel elle est plus soluble. Le solvant initial et le solvant d'extraction ne doivent pas être miscibles. Cette technique permet de séparer un ou plusieurs constituants en fonction de leur différence d'affinité entre les deux phases.

Tous les liquides ne se mélangent pas nécessairement, ces liquides sont dits non-miscibles et forment deux phases distinctes superposées en fonction de leur densité, contrairement aux liquides miscibles qui se mélangent bien pour former une solution homogène. En fonction de cette miscibilité, on distingue l'extraction par solvants miscibles et celle par solvants non miscibles.



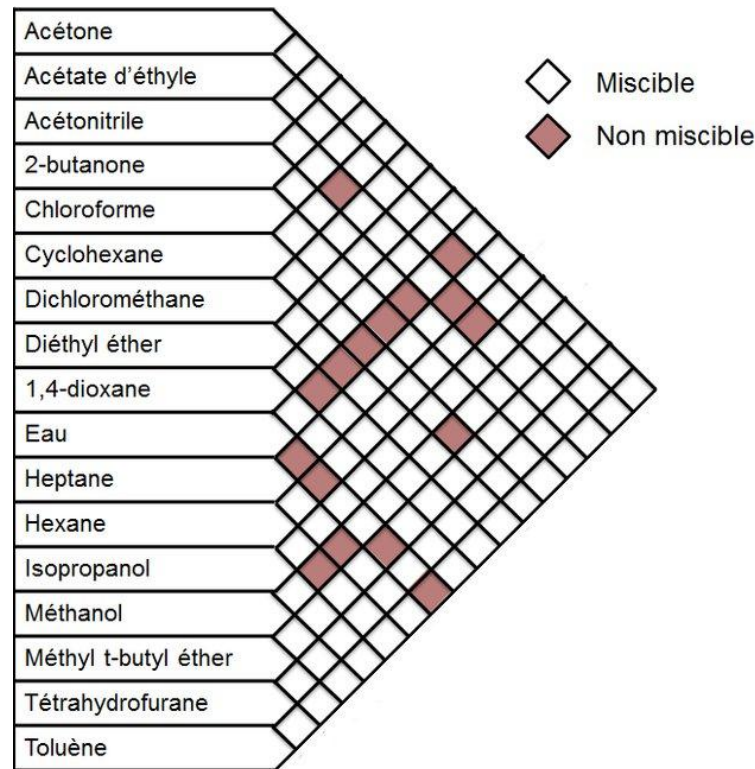


Figure VIII-3 : Miscibilité et non-miscibilité des phases liquides.[12]

**7 - Principe de l'extraction liquide-liquide**

On cherche à extraire un soluté contenu dans un mélange liquide homogène constitué de soluté et de diluant, On utilise pour cela une certaine quantité d'un solvant qui ne doit pas être miscible avec le diluant, mais être miscible avec le soluté. Les deux phases liquides (diluant + solvant) sont mélangées intimement (brassage du mélange non homogène) et le soluté se distribue dans chacune des phases selon un équilibre physico-chimique. Le mélange non homogène est alors décanté en deux phases non miscibles:

- L'extrait contenant majoritairement le solvant et le soluté extrait.
- Le raffinat contenant majoritairement le diluant ainsi que le soluté non extrait.

**7 – a - Exemple de séparation par extraction liquide-liquide :**

- Diluant : cyclohexane,
- Solvant : eau,
- Soluté : acétone



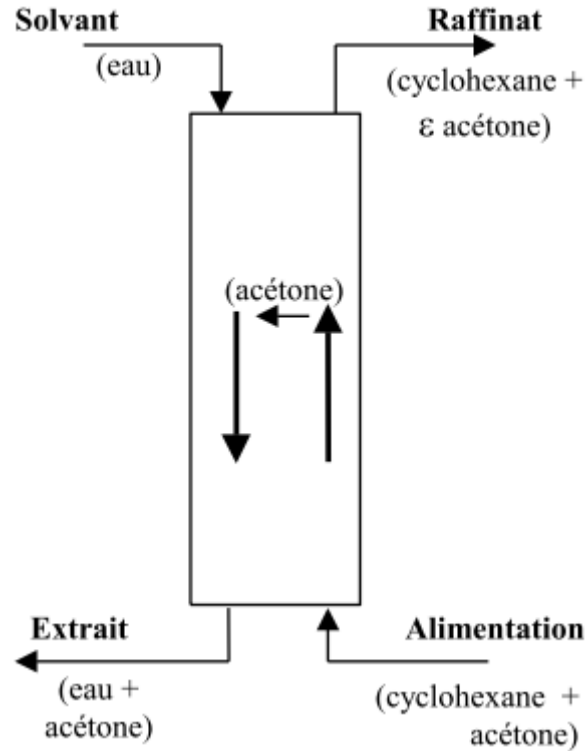


Figure VIII- 4 : Schéma de principe de l'étape d'extraction.[13]

L'extraction liquide-liquide met à profit les différences de solubilité d'un composé entre deux phases liquides.

- Pour séparer le produit cible (le soluté) d'une phase liquide donnée (le diluant), on rajoute au système un solvant conduisant alors à la formation d'une deuxième phase liquide dans laquelle le produit cible à séparer est préférentiellement soluble par rapport aux autres constituants du mélange liquide initial à traiter.
- La phase liquide riche en diluant, est appelée le raffinat.
- La phase liquide riche en solvant est appelée l'extrait.



Figure VIII-5 : Schéma d'extraction liquide-liquide.[14]

**7 – b - Domaine d'application de l'extraction liquide –liquide :** L'extraction est un procédé utilisé dans de nombreuses industries tels que :

- **Pétrochimie :**

- Pour séparer les composés aliphatiques et aromatiques (comme le benzène, toluène, xylènes : les BTX).

- Différents procédés d'extraction des solvants : le N-méthylpyrrolidone (NMP), le diéthylène glycol (DEG) ou le triéthylène glycol (TEG).

- Extraction du caprolactame (monomère du nylon 6).

- Extraction de l'acide acétique des mélanges aqueux.

- **Industries pharmaceutiques :**

- Extraction de la pénicilline et d'autres antibiotiques

- Extraction des vitamines A, B12 et C.

- **Industries alimentaires :**

- Extraction des lipides, de la caféine, des arômes.

- **Hydrométallurgie :**

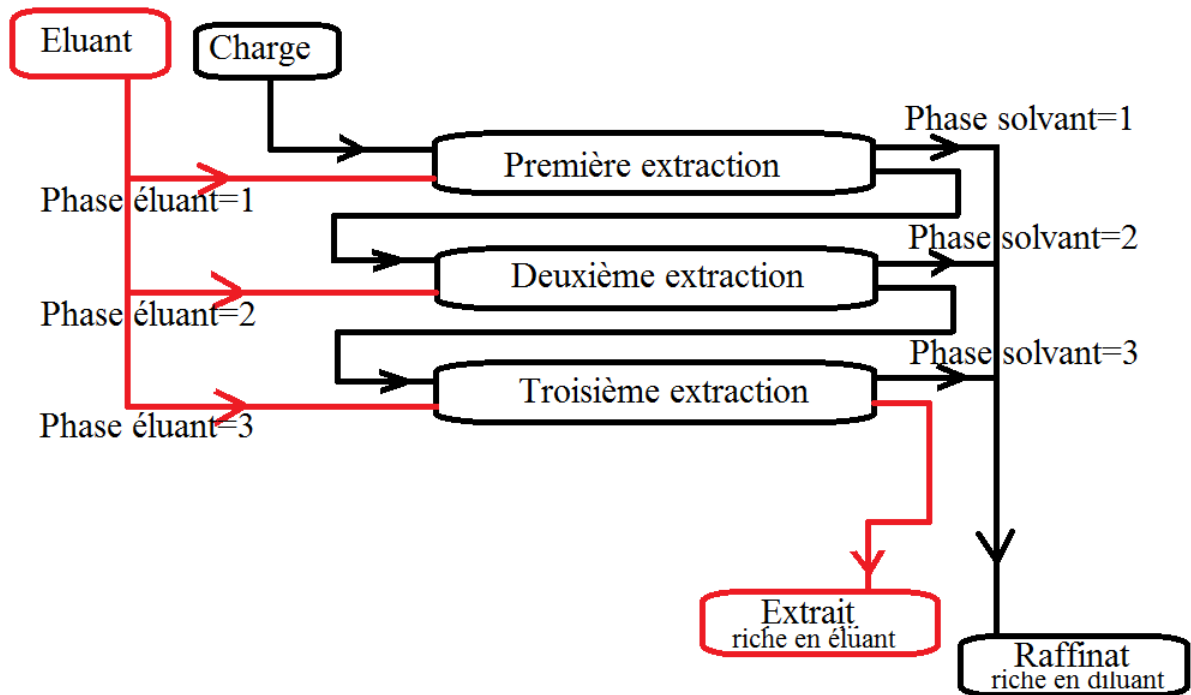
- Extraction des métaux : cuivre, molybdène, vanadium, tungstène, chrome

- **Industrie nucléaire pour combustibles et déchets uranium, plutonium.**

7 – c - Choix de l'éluant

Le solvant éluant est un solvant de choix par connaissance de solvant préalable de mélange, il doit :

- Etre un très bon solvant par rapport au premier solvant et forme avec lui une phase hétérogène (non miscible avec le solvant de mélange).
- Possède une température d'ébullition différente si on fait une distillation.
- Possède un non solvant si on procède à une recristallisation pour séparer le soluté.



FigureVIII-6 : Diagramme d'extraction liquide –liquide

**NB :**

**La charge :** dite aussi le brut comporte le mélange initial soluté dissout dans le solvant de mélange dit diluant.

**L'éluant :** c'est le deuxième solvant de choix qui doit être pur, un très bon solvant par rapport au diluant, forme une phase hétérogène avec le diluant (non miscible avec le diluant) et de préférence possède une température d'ébullition différente à celle du diluant pour faciliter leur séparation et la purification de l'extrait ou de soluté extrait.

**L'extrait** : c'est la quantité de soluté migrante en éluant. La répétition de l'opération d'extraction permet d'avoir un bon rendement.

**Le raffinat** : c'est le reste de soluté dans le mélange initial ou soluté non migrante, cette quantité est minimale lorsque le choix de l'éluant est important et le rendement d'extraction est meilleur.

**Important** : La répétition de l'opération d'extraction est nécessaire pour augmenter le rendement et avoir le maximum de soluté à extraire. La phase extraite subira par la suite des opérations de purification pour isoler le soluté.

## 8 - Extraction sous-réaction

L'acide RCOOH est peu soluble dans l'eau lorsque le radical R contient deux carbone ou plus mais son anion R-COO<sup>-</sup> (ou son sel RCOONa) est très soluble dans l'eau.

Ceci est vrai pour toutes les molécules organiques pouvant être ionisées en milieu aqueux comme les acides, les amines, les alcools et les phénols

- 1- Si on part d'un mélange de deux produits organiques, l'un non ionisable prenons par exemple un hydrocarbure mais l'autre totalement ionisable soit un acide carboxylique et des dérivés minéraux.

Le premier mélange est : RH + R-COOH + minéraux

Que peut-on séparer pour une extraction dans l'éther ?

- 2- Une première extraction à l'éther et après une décantation va permettre d'éliminer les dérivés minéraux restant dans la phase aqueuse.

Que fait le lavage de la solution étherée par une solution basique forte ?

- 3- Le lavage de la solution étherée par une solution basique (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>, voire d'autre base forte) fait passer l'acide carboxylique sous forme d'anion RCOO<sup>-</sup> dans la nouvelle phase aqueuse vu leur solubilité forte en eau tandis que le RH reste dans l'éther.

Comment peut-on séparer l'acide restant dans la phase aqueuse ?

- 4- La neutralisation de la phase aqueuse par un acide fort minérale voire HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> selon la disponibilité fait passer l'anion carboxylate RCOO<sup>-</sup> à la forme acide RCOOH peu-soluble dans l'eau et pouvant être facilement extraite à l'éther.

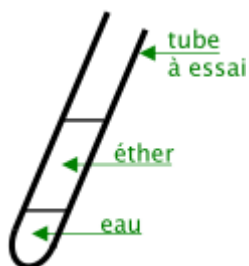
Comment peut-on s'assurer que l'acide séparé est pur ?

- 5- La solution étherée est évaporée, on récupère alors l'acide RCOOH pur, on le distille si nécessaire.

## Applications à l'extraction

### Application 1 :

- 1-On souhaite prélever 200g d'éther. On dispose d'une éprouvette graduée mais pas d'une balance. Propose un protocole pour cela.
- 2-On introduit dans un tube à essai 2mL d'eau et 2mL d'éthanol, puis on agite et on laisse reposer le mélange. Décris ce que l'on observe en le justifiant.
- 3-Même question si on mélange dans un autre tube 2mL d'eau et 5mL d'éther. Fais ci-contre un schéma de l'expérience après avoir laissé reposer le mélange.
- 4-Qu'est-ce qu'une solution aqueuse ?
- 5-Le sirop d'orgeat est une solution aqueuse sucrée contenant un arôme à l'odeur d'amande amère : le benzaldéhyde. On se propose d'extraire le benzaldéhyde de ce sirop. \* Pour effectuer cette extraction, on introduit 20mL de ce sirop dans une ampoule à décanter et on rajoute 50mL d'un solvant à choisir parmi l'éthanol et l'éther. Lequel de ces deux solvants n'est pas utilisable pour cette extraction ? pourquoi ?
- 6-L'autre solvant vous paraît-il bien adapté à cette extraction ?



### Réponse 1 :

- 1-La masse de 1000mL d'éther est égale à 710g . On calcule le volume correspondant à une masse de 200g en effectuant un produit en croix :  $V = 1000 \times 200 / 710 = 282\text{mL}$  Il faut donc prélever 282mL d'éther dans une éprouvette.
- 2-L'eau et l'alcool sont des liquides miscibles donc en les mélangeant on obtient un seul liquide homogène.
- 3-L'eau et l'éther sont des liquides non miscibles donc, même après agitation, on obtient 2 phases séparées. L'éther qui est moins dense que l'eau se trouve au-dessus de l'eau.

4-Le liquide obtenu après dissolution d'un soluté dans le solvant « eau » est une solution aqueuse de ce soluté. Exemple : en dissolvant du sucre dans l'eau on obtient une solution aqueuse de sucre.

5-L'éthanol n'est pas utilisable car il est miscible à l'eau, donc il va se mélanger au sirop d'orgeat et on obtiendra une seule phase liquide.

6-L'éther est bien adapté à cette extraction car il n'est pas miscible à l'eau, et le benzaldéhyde que l'on souhaite extraire du sirop d'orgeat est très soluble dans l'éther mais peu soluble dans l'eau.

### Application 2 :

L'estragol est une espèce chimique présente dans les feuilles d'estragon. L'huile essentielle d'estragon aurait des vertus antiallergiques. Elle peut être extraite par hydrodistillation. Les phases aqueuse et organique de l'hydrodistillat obtenues sont très difficiles à séparer par une simple décantation. Une extraction à l'aide d'un solvant est nécessaire.

- 1)- Parmi les solvants proposés dans le tableau ci-dessous, lesquels peut-on à priori choisir ? Justifier la réponse.
- 2)- Pour des questions de santé et de sécurité, l'un de ces solvants est à éviter particulièrement : lequel ?
- 3)- Décrire les différentes opérations à effectuer lors de cette extraction par un solvant.
- 4)- Schématiser ces différentes étapes, en précisant les positions des phases.

### Réponse 2 :

1)- *Choix du solvant :*

- *On peut utiliser le cyclohexane et le dichlorométhane.*
- *Ils sont non miscibles à l'eau et l'estragol y est soluble.*
- *Remarque : on ne choisit pas l'éthanol bien que l'estragol y est soluble car l'éthanol est miscible à l'eau.*

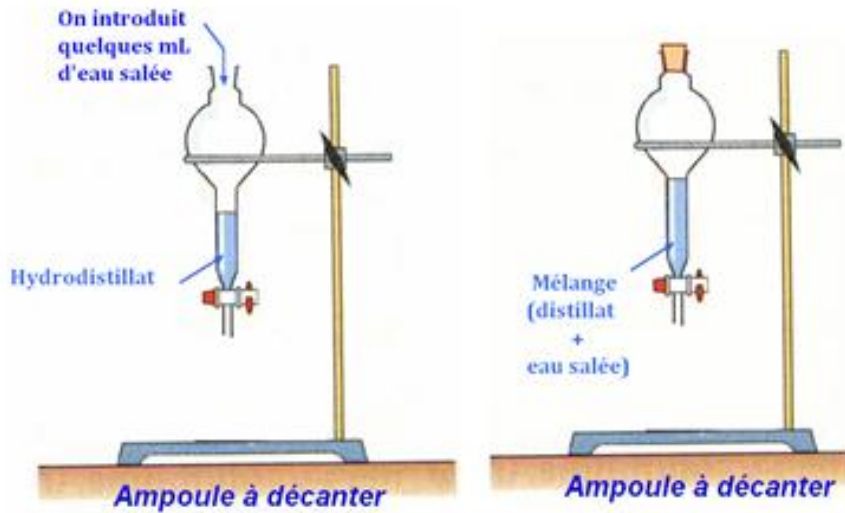
2)- *Questions de santé et de sécurité :*

- *Le dichlorométhane est suspecté d'être cancérigène, il faut éviter de l'utiliser.*

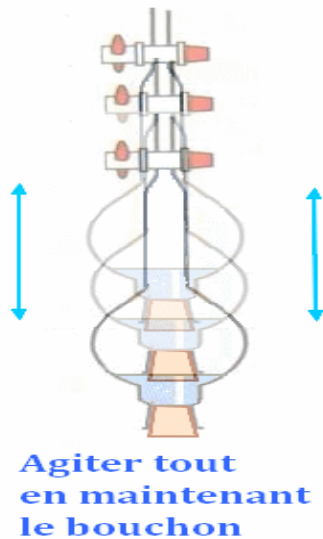
3)- *Différentes opérations à effectuer lors de cette extraction par un solvant :*

- *Introduire l'hydrodistillat dans une ampoule à décanter.*
- *Introduire de l'eau salée, fermer et secouer pour effectuer un lavage.*
- *Introduire quelques mL de cyclohexane, boucher l'ampoule à décanter, agiter et laisser décanter.*
- *Récupérer la phase organique (phase supérieure).*

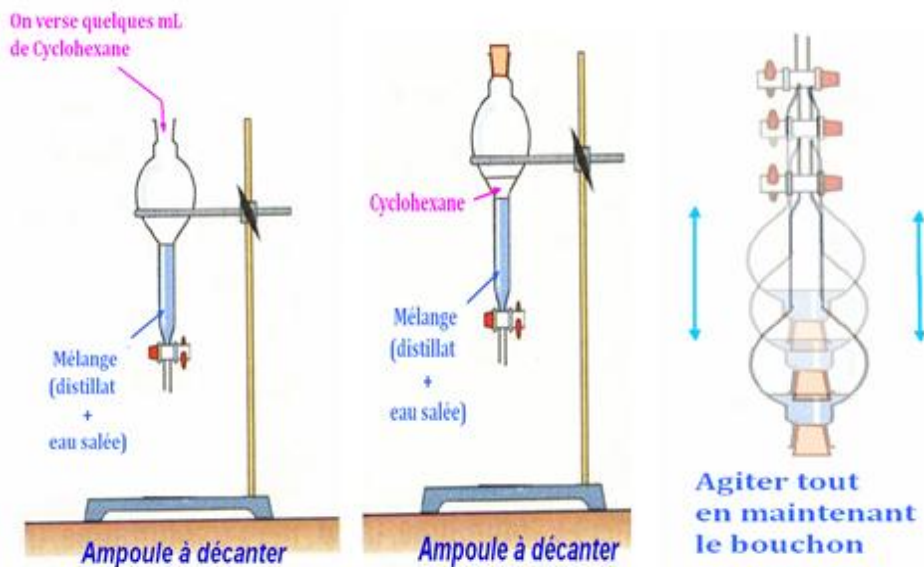
4)- *Schémas de l'extraction par un solvant.*



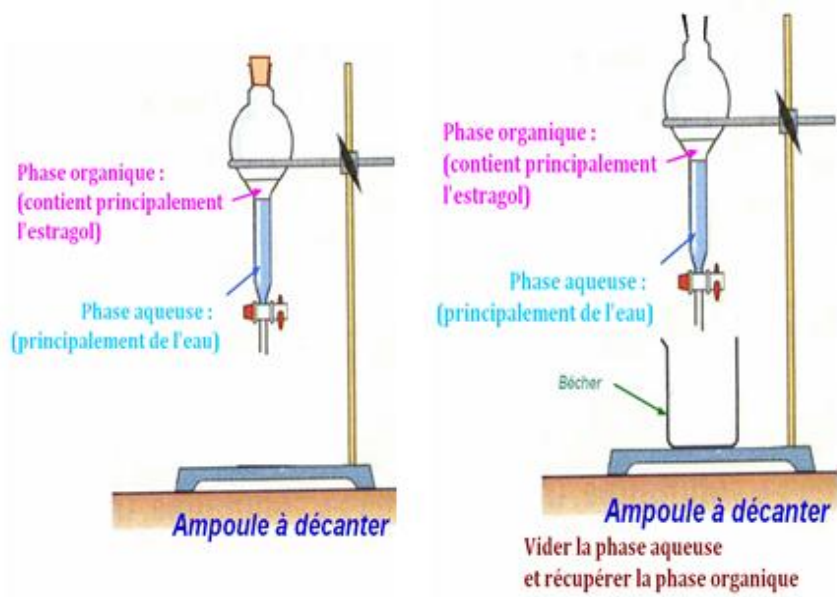
*Ne pas oublier de mettre le bouchon et de le maintenir*



*On laisse reposer le mélange*



On laisse décanter





## Chapitre IX : Séparation par chromatographie

La chromatographie est une technique séparative analytique et/ou préparatoire. Elle consiste à faire migrer les constituants à séparer sur une phase stationnaire immobile, à l'aide d'une phase mobile, liquide ou gazeuse, de nature différente. Chaque molécule sera plus ou moins rapidement entraînée selon son affinité pour, respectivement, la phase stationnaire et la phase mobile, permettant la séparation des différents constituants présents.

À partir de ce principe très général, il existe de très nombreux types de chromatographie en fonction de la nature de la phase stationnaire, de la nature de la phase mobile, et de la nature des interactions entre ces phases et les molécules à purifier. En effet, selon les cas, les facteurs physico-chimiques qui interviennent comme critère de séparation sont totalement différents : ça peut être la masse moléculaire, la charge, l'hydrophilie/hydrophobicité, la structure tridimensionnelle ou autres. Évidemment, le choix est effectué au cas par cas en fonction des besoins. Il n'est d'ailleurs pas rare d'utiliser successivement plusieurs types de chromatographies différentes au cours d'une même purification.

### 1 - Définition de chromatographie

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile.

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en œuvre dans la séparation. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

### 2 - Notions chromatographiques

- **Le soluté** : c'est le composé qu'on cherche à séparer par chromatographie, il peut être solide ou liquide ou gaz. Ce composé a des affinités différentes dans les deux phases de chromatographie.
- **La phase mobile** : En chromatographie la phase mobile peut être :
  - soit un gaz (chromatographie en phase gazeuse) et dans ce cas elle est appelée gaz vecteur ou gaz porteur ;
  - soit un liquide (chromatographie sur papier, couche mince ou colonne), la phase mobile est alors appelée éluant.
  - Mais jamais un solide.

- **La phase stationnaire (fixe) :** elle peut être un solide ou un liquide mais jamais un gaz. Les solides qui sont silice ou alumine traitées, permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes. Ils peuvent être employés comme remplissage d'une colonne (chromatographie par gravité et chromatographie à haute performance ou HPLC) ou étalés en couche mince sur une plaque de verre, d'aluminium ou sur une feuille de matière plastique (chromatographie sur couche mince ou CCM).

La phase fixe peut aussi être constituée par un liquide imprégnant un support solide ou encore par une chaîne carbonée fixée sur un support (phase greffée). Ainsi en chromatographie sur papier, la phase fixe est formée par l'eau que les molécules de cellulose du papier adsorbent, alors qu'en chromatographie en phase gazeuse, elle est constituée d'un liquide peu volatil et thermiquement stable imprégnant un granulé poreux.
- **Eluant :** En général c'est un solvant qui fait migrer les composés, son choix est donc important. Il faut que le soluté soit soluble dans l'éluant. Il est possible de faire des mélanges de solvants pour changer sa polarité.
- **Le temps de rétention :** Le temps de rétention  $t_r$  d'un produit S est le temps écoulé entre le début de l'injection et la sortie du produit.

$t_r$  dépend du produit S et des conditions expérimentales (colonne, température, débit de phase mobile... etc.)
- **Le volume de rétention :** Le volume de rétention  $V_r$  correspond au volume de phase mobile nécessaire pour éluer le produit S. Si  $D$  est le débit de la phase mobile ( $D$  supposé constant) on aura :

$$V_r = t_r * D$$

- **Le temps mort :** Le temps mort  $t_m$  est le temps que met la phase mobile pour traverser la colonne. La phase mobile est caractérisée par sa vitesse linéaire  $u$  de déplacement dans la colonne de longueur  $L$ , on a :

$$u = L/t_m$$

En CPG, le temps mort correspond au temps de rétention de substances non retenue par la phase stationnaire comme l'air ou le méthane.

- **Le volume mort** : On appelle volume mort  $V_m$  le volume de phase mobile qui passe à travers la colonne pour aller d'une extrémité à l'autre (pendant le temps  $t_m$ ). Autrement dit  $V_m$  est le volume occupé par la phase mobile dans une colonne.

$$V_m = t_m * D$$

$V_m$  ne dépend que de la géométrie et du remplissage de la colonne.

- **Volume et temps de rétention réduits** : On appelle volume de rétention réduit  $V'_r$ , la différence entre les termes  $V_r$  et  $V_m$ .

$$V'_r = V_r - V_m$$

Le volume de rétention réduit correspondant au volume de phase mobile qui doit passer à travers la colonne pour éluer le composé S.

De la même façon, on définit un temps de rétention réduit  $t'_r$ .

$$t'_r = t_r - t_m$$

Les volumes et temps de rétention réduits sont indépendants des volumes et temps morts, ils dépendent donc moins de l'instrumentation (de la colonne).

- **Le facteur de rétention (ou de capacité)** : Le facteur de rétention  $k'$  pour un produit donné est défini comme suit :

$$k' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{V'_r}{V_m}$$

ou également

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m}$$

Donc :

$$V_m(1 + k')$$

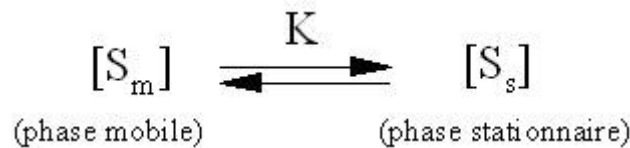
et

$$t_r = t_m(1 + k')$$

Les facteurs de rétention sont des grandeurs sans dimension, définis par le rapport du temps passé par le soluté dans la phase stationnaire sur le temps passé par ce même soluté dans la phase mobile.

- **Le coefficient de partage K** : appelé aussi la constante d'équilibre (ou constante de partition)

La problématique est de trouver les relations entre les paramètres de rétention ( $V_r$ ,  $k'$ ,  $tr'$  et  $tr$ ) et la constante d'équilibre K caractérisant l'équilibre suivant :



L'élution d'un soluté S en chromatographie est donc caractérisé par la constante d'équilibre K, appelée aussi constante de partition.

$$K = \frac{[S_s]}{[S_m]}$$

Où

$$[S_s] = \frac{ms}{V_s}$$

et

$$[S_m] = \frac{mm}{V_m}$$

$mm$  : masse du soluté S dissous dans la phase mobile

$ms$  : masse du soluté S dissous dans la phase stationnaire

$V_m$  : volume de la phase mobile (équivalent au volume mort)

$V_s$  : volume de la phase stationnaire

$V_m$  et  $V_s$  sont constants pour une colonne donnée avec une phase stationnaire donnée tels que :

$$\beta = \frac{V_m}{V_s}$$

Le paramètre  $\beta$  appelé rapport de phases est une constante qui caractérise une colonne de chromatographie.  $\beta$  sera calculé par la suite pour une colonne capillaire en chromatographie en phase gazeuse.

$$K = \frac{[Ss]}{[Sm]} = \frac{ms}{mm} \cdot \frac{Vm}{Vs} = \frac{ms}{mm} \cdot \beta$$

### 3 - Classification des méthodes chromatographiques

**Chromatographies en phase liquide (CPL) :** La chromatographie est généralement définie par sa phase mobile si la phase mobile est un liquide, elle est dite chromatographies en phase liquide. On distingue :

#### 3 - a - Les chromatographies de partage :

- **La chromatographie liquide-liquide (CLL)** ou chromatographie de partage : la phase stationnaire est un liquide immobilisé sur un support solide inerte, elle est soit imprégnée dans un solide poreux (risques de lessivage), soit greffée sur le solide (phase greffée). La séparation repose sur le coefficient de partage du soluté dans les deux phases liquides.

- **La chromatographie d'exclusion** ou perméation de gel ou encore tamisage moléculaire : la phase stationnaire dans ce cas est un solide poreux où les grosses particules sont exclues de la phase fixe et les petites particules incluses diffusent dans les pores du gel et sont donc retardées.

#### 3 - b - Les chromatographies d'adsorption :

- **La chromatographie liquide-solide (CLS)** ou chromatographie d'adsorption c'est la plus ancienne et la plus générale :

La phase stationnaire est un adsorbant solide polaire (silice ou alumine) : chromatographie sur colonne ou CCM. L'analyse adhère à la phase stationnaire par physisorption et chimisorption.

La phase stationnaire peut être modifiée pour être apolaire : chromatographie d'adsorption en phase inverse.

- **La chromatographie par échange d'ions** ou chromatographie ionique : la phase stationnaire est une résine échangeuse d'ions (polymère porteur de groupements ionisés,

négativement pour séparer les cations et positivement pour séparer les anions) : interactions électrostatiques.

- **La chromatographie d'affinité** : la phase stationnaire est ici un substrat inerte sur lequel est greffé un "effecteur" qui présente une affinité pour un soluté de l'échantillon à analyser (affinité enzyme-substrat, ligand-récepteur, antigène-anticorps)

Chromatographie en phase liquide		
phase mobile/ phase stationnaire	Type	phase stationnaire
liquide /solide (CLS)	Adsorption	solide poreux
	échange d'ions	solide à la surface duquel se trouvent des sites ioniques qui permettent à l'aide d'un solvant approprié l'échange d'ions présents dans la phase mobile
	exclusion stérique (filtration sur gel, perméation de gel)	solide dont la dimension des pores permet la séparation des espèces selon leur taille
liquide/liquide (CLL)	partage phase normale	solide poreux inerte enrobé de liquide (de moins en moins utilisée)
	Partage phase inversée	solide poreux sur lequel sont greffées des chaînes hydrocarbonées non-polaires

**3 – c - Chromatographies en phase gazeuse (CPG)** : La phase mobile est un gaz vecteur. On distingue :

- **La chromatographie de partage** : - La chromatographie gaz-liquide : Dans ce cas, la phase stationnaire est un liquide immobilisé sur un support solide par imprégnation ou par greffage.

- **La chromatographie d'adsorption** : - La chromatographie gaz-solide : la phase stationnaire est un solide poreux, réservé à l'analyse de mélanges de gaz ou de liquides à bas points d'ébullition. Eventuellement, la phase mobile peut être un fluide à l'état supercritique (exp CO<sub>2</sub> à 50°C et 150 bars).

Chromatographie en phase gazeuse		
phase mobile/ phase stationnaire	Type	Phase stationnaire
gaz/solide (CGS)	Adsorption	solide poreux
gaz/liquide (CGL)	partage (partition)	Dans les colonnes remplies, solide poreux inerte enrobé de liquide
		Dans les colonnes capillaires, paroi interne de la colonne qui sert de support

**4 - Classement selon les techniques opératoires :**

Chromatographie sur couche mince ou sur papier

Chromatographie sur colonne

Chromatographie par perméation de gel ou d'exclusion (polymères)

**4 – a - La chromatographie sur couche mince (CCM)** c'est la plus utilisée : elle repose principalement sur des phénomènes d'absorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium.

Après que l'échantillon soit déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme l'amidon.
- l'échantillon : environ un microlitre (ml) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposer en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

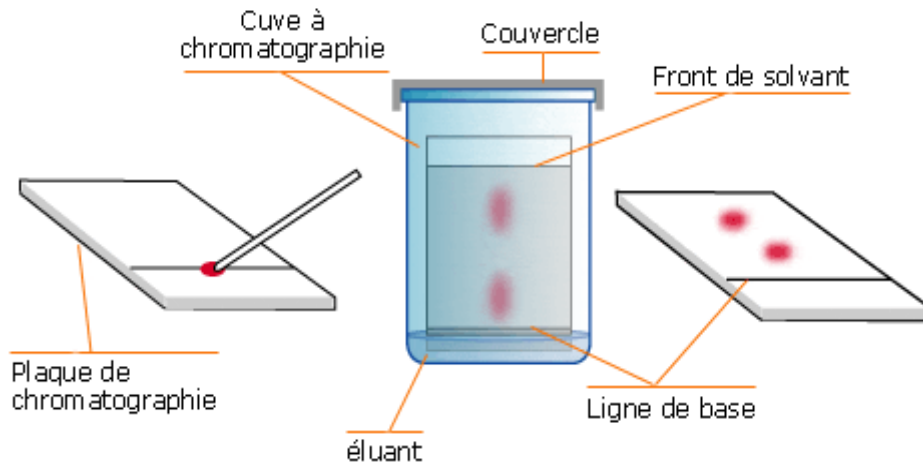


Figure IX-1 : Chromatographie : montage et vocabulaire[15]

Étape 1 : Choix du support (phase fixe) et de l'éluant (phase mobile).

- Choix de la phase fixe (exemple : plaque d'aluminium recouverte de gel de silice).
- Choix de la phase mobile. C'est un solvant ou un mélange de solvants (exemple : dichlorométhane, éther de pétrole, etc.).

Étape 2 : Préparation de la cuve à chromatographie et du support.

1. On verse environ 0,5 à 1 cm d'éluant dans la cuve à chromatographie que l'on referme avec un couvercle de manière à ce que l'éluant sature la cuve en vapeur.
2. On trace alors un trait fin appelé ligne de dépôt (ou ligne de base) sur la plaque à chromatographie de manière à ce que ce trait soit au-dessus du niveau de l'éluant.

Étape 3 : Préparation des dépôts.

<p>1-Sur la ligne de base, on doit réaliser les différents dépôts :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>*le mélange</li> <li>*les témoins qui sont des produits susceptibles d'entrer dans la composition du mélange.</li> </ul> <p>On respecte les espaces réguliers entre chaque dépôt. On place de fines croix à l'endroit de ces dépôts et on les repère par une lettre ou un nom.</p> <p>2-On doit enfin sécher ces dépôts pour bien les fixer sur le support.</p>	<p>Préparation de la ligne de base.</p>
--	---



Étape 4 : Réalisation de la chromatographie.

1. La plaque est placée dans la cuve à la verticale et le couvercle est remis en place.
2. On laisse l'éluant migrer par capillarité.
3. On sort la plaque lorsque ce dernier arrive à environ 0,5 cm du haut de la plaque en y traçant un nouveau trait appelé front du solvant.

La tache constituée du mélange va migrer vers le haut en se divisant en autant de taches qu'il y a de constituant.

Étape 5 : Révélation et analyse du chromatogramme par comparaison.

Les taches ne sont pas nécessairement visibles. Parfois, il est nécessaire de plonger la plaque dans un révélateur pour les rendre visibles.

On compare la hauteur des taches issues du mélange à celles des témoins.

Les taches qui sont arrivées à la même hauteur sont constituées d'un même produit.

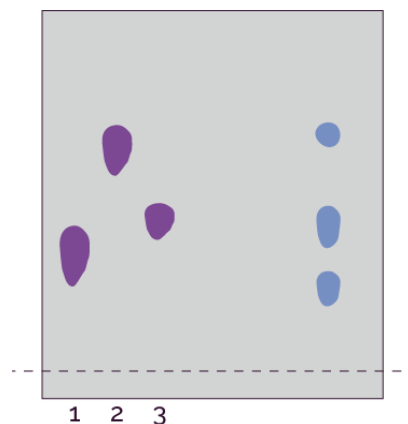
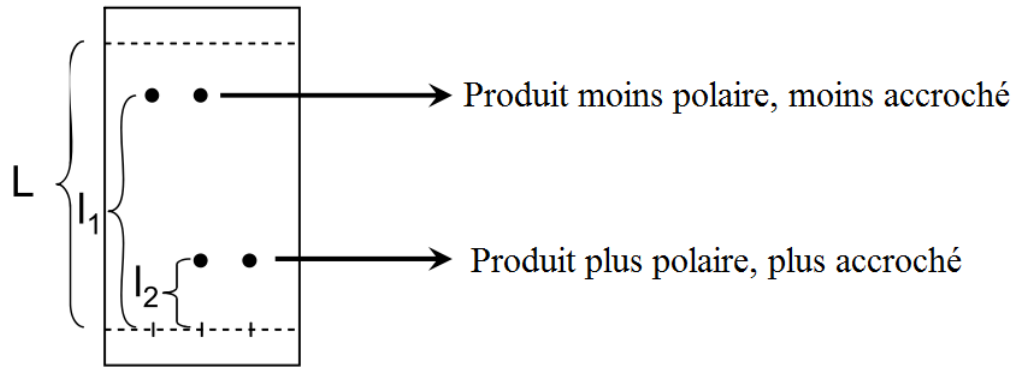


Figure IX-2 : Model de révélation chromatographique.

### 5 - Mesure du rapport frontal $R_f$

Le  $R_f$  (rapport frontal ou rétention frontale) est caractéristique d'un produit dans un éluant donné et pour une phase stationnaire donnée.



$$R_f = \frac{\text{Hauteur de migration}}{\text{Hauteur du front de solvant}} = \text{valeur entre 0 et 1}$$

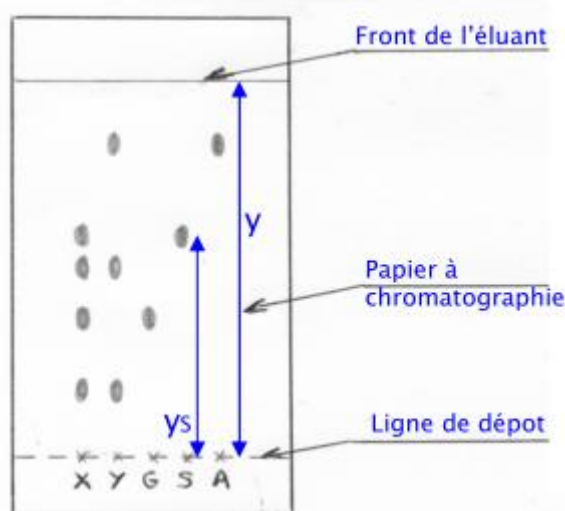
### Applications à la chromatographie

#### Application 1 :

- A quoi peut servir une chromatographie ?
- Décris ce qui se passe pendant une chromatographie, en essayant de l'expliquer brièvement.

Les élèves qui ont manipulé correctement obtiennent ce chromatogramme : • Compléter la légende de ce schéma : • Calculer le rapport frontal R<sub>f</sub> pour le saccharose S.

Quelles informations peut-on déduire de ce chromatogramme concernant la composition de ces limonades?

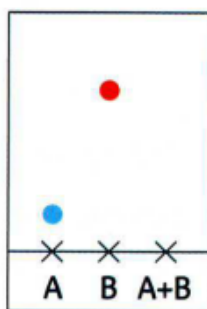


**Réponse 1 :**

- La chromatographie permet de séparer et d'identifier les constituants d'un mélange.
- L'éluant est un solvant qui migre par capillarité le long de la phase stationnaire (plaque à chromatographie) et qui entraîne les différents constituants du mélange. Mais ceux-ci sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire avec laquelle ils forment des liaisons de type électrique plus ou moins fortes. Plus cette attirance est forte, plus le constituant progresse lentement. Les différents composés chimiques testés progressent donc plus ou moins vite, ce qui permet de les séparer les uns des autres
- $R_f(S) = yS/y = \text{distance parcourue par } S / \text{distance parcourue par l'éluant}$   $R_f(S) = 2,9/5 = 0,58$ .
- La limonade X contient du glucose G et du saccharose S, tandis que la limonade Y contient de l'aspartame A. En plus de ces composés au goût sucré qui ont été identifiés, ces 2 limonades contiennent 2 composés identiques mais non identifiés qui peuvent provenir du citron qui entre aussi dans leur composition.

**Application 2 :**

On a réalisé simultanément la chromatographie d'un colorant A, d'un colorant B et du colorant obtenu en mélangeant simultanément A et B. Sur le schéma du résultat, on a oublié de faire figurer le mélange. Refais le schéma et complète-le en représentant ce qui se passe pour le mélange de A et de B.

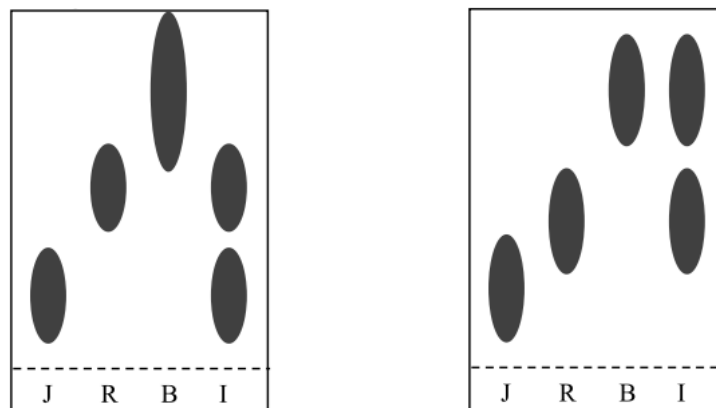
**Réponse 2 :**

Il apparaît deux taches à la même distance du point de départ qui indiquent que le mélange comporte deux produits.



**Application 3 :**

a. Le schéma ci-contre montre le chromatogramme de trois colorants connus : jaune, rose, bleu (colonnes J, R et B) et d'un colorant inconnu (noté I) : quelle est la composition de ce dernier colorant (justifier) ?



b. Le schéma ci-contre montre le chromatogramme de trois colorants connus : jaune, rose, bleu (colonnes J, R et B) et d'un colorant inconnu (noté I) : quelle est la composition de ce dernier colorant (justifier) ?

**Réponse 3 :**

a. *Les composants du colorant inconnu (I) atteignent les mêmes niveaux que les colorants jaunes (J) et roses (R). Le colorant inconnu (I) est composé de colorant jaune (J) et rose (R).*

b. *Les composants du colorant inconnu (I) atteignent les mêmes niveaux que les colorants roses (R) et de bleus (B). Le colorant inconnu (I) est composé de colorant rose (R) et de bleu (B).*

**Application 4 :**

On veut déterminer la masse moléculaire (MM) d'une protéine p par chromatographie d'exclusion. La limite d'exclusion du gel se situe entre 40000 et 400000 de MM. L'étalonnage du gel se fait par diverses substances, dont les MM (exprimées en Daltons) et les volumes d'élution ( $V_e$ , exprimé en ml) sont indiqués dans le tableau suivant :

	MM (Da)	$V_e$ (ml)
Dextran	2000000	45
Fibrinogène	340000	60
Catalase	230000	75
Lactoglobuline	19000	132

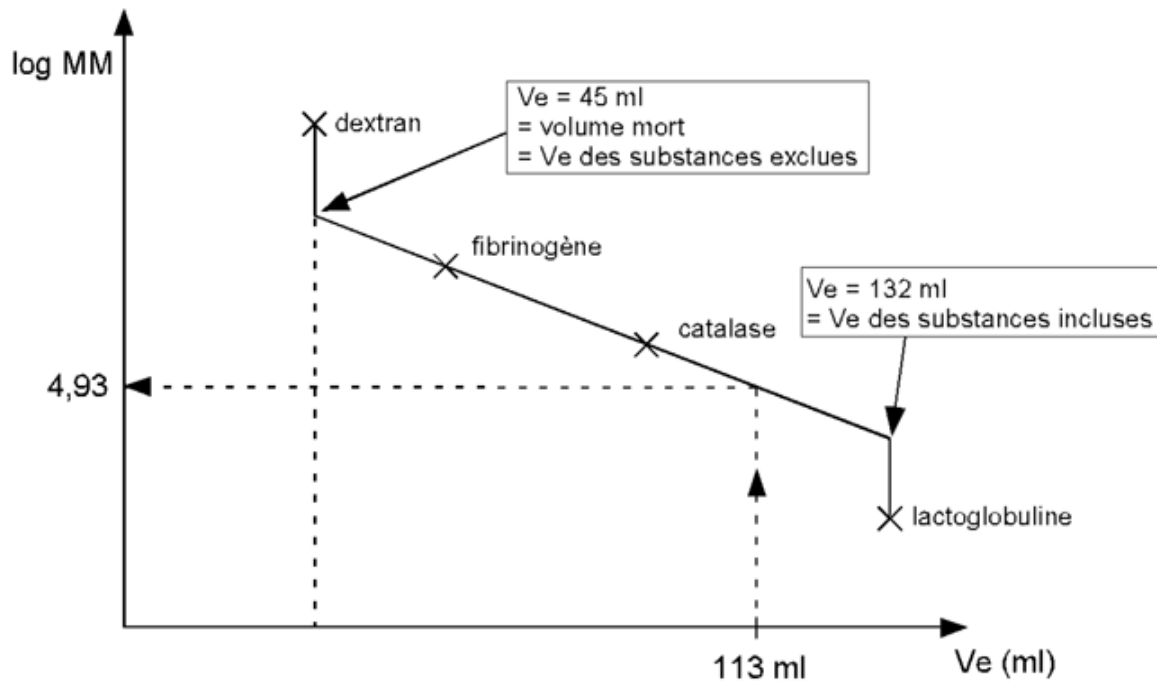
1- Rappeler à quoi correspond le Dalton.

2 - La protéine p montre, quant à elle, un volume d'élution  $V_e = 113$  ml. Déterminer sa MM.

**Réponse 4 :**

1 - Le Dalton est une unité de masse atomique et correspond à  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg. La masse moléculaire d'un composé s'exprimera soit en dalton (Da), soit en grammes par mole (g/mol). Noter que l'abréviation de dalton s'écrit avec un D majuscule : **Da** et que le kilodalton s'écrit **kDa**.

2 - Afin de déterminer la masse moléculaire (MM) de la protéine p ( $V_e = 113$  ml), il faut au préalable tracer la représentation du log (masse moléculaire) =  $f(V_e)$ . Le schéma ci-dessous représente le tracé de  $\log(MM) = f(V_e)$  pour les composés suivants : Dextran, Fibrinogène, Catalase et Lactoglobuline.



Une colonne a été rajoutée dans le tableau pour le calcul du log de la masse moléculaire :

	<i>MM (Da)</i>	<i>Ve (ml)</i>	<i>log MM</i>
<i>Dextran</i>	<i>2000000</i>	<i>45</i>	<i>6,3</i>
<i>Fibrinogène</i>	<i>340000</i>	<i>60</i>	<i>5,53</i>
<i>Catalase</i>	<i>230000</i>	<i>75</i>	<i>5,36</i>
<i>Lactoglobuline</i>	<i>19000</i>	<i>132</i>	<i>4,28</i>

Il suffit de reporter sur le tracé :  $\log (MM) = f(Ve)$ , le volume de 113 ml pour en déduire un  $\log MM = 4,93$ , soit une masse moléculaire de **85114 Da** ou **85114 g/mol** pour la protéine *p*.

**Il est très important de noter que :**

- 45 ml représente le volume mort de la colonne, c'est à dire le volume d'éluion des substances exclues (ici, le dextran).
- 132 ml représente le volume d'exclusion des protéines totalement incluses.
- la droite a été tracée en ne tenant compte que des points correspondant au fibrinogène et à la catalase, car le dextran est un composé totalement exclu, alors que la lactoglobuline est une protéine totalement incluse dans le gel. Ainsi, il aurait été totalement faux de tracer une droite

à partir des points correspondant à la catalase et la lactoglobuline (qui sont les protéines dont les volumes d'élution encadrent celui de la protéine p).

**Application 5 :**

Un mélange d'alkyles de bromes est séparé par CPG. Les paramètres de la colonne sont :

$L = 150 \text{ cm}$ ,  $T = 140^\circ\text{C}$ , gaz vecteur He, débit =  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , détection FID. Le chromatogramme a été obtenu avec un mélange de composition inconnue, néanmoins, on sait que le pic F est dû à du  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ . Le tableau résume les données pour les différents pics.

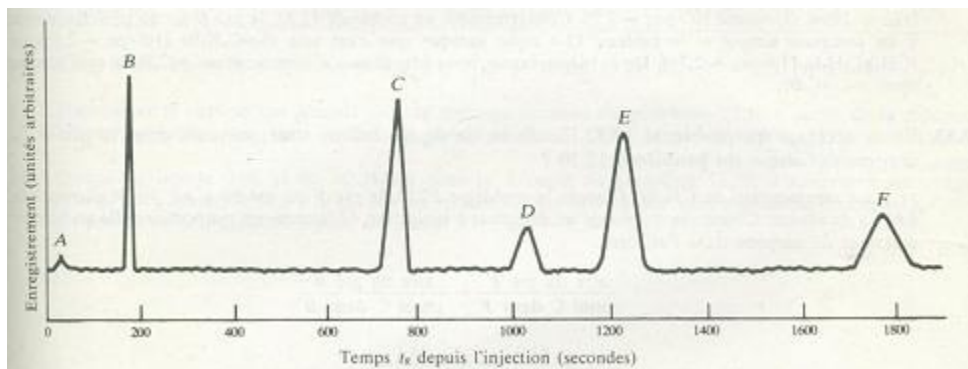


Fig. 12-3

Tableau 12-3

Pic	A	B	C	D	E	F
$t_R, \text{s}$	$t_M = 25$	177	750	1029	1222	1775
$t_L, \text{s}$	1,7	11,8	54,5	68,6	81,5	118,3
Aire, $\text{cm}^2$	0,01	18,1	101,1	26,5	98,9	61,0

- (a) Quelle peut être la longueur de la colonne minimale pour que les pics D et E puissent être résolus avec moins de 1% de recouvrement ?
- (b) Déterminer le nombre de plateaux théoriques N, pour les pics B, C, D, E et F ?
- (c) Commenter la valeur de  $N_C$  ?

**Réponse 5 :**

(a) Formule  $R = 2 (t_B - t_A) / (\omega_B + \omega_A)$

$R_{D-E} = 2 (1222 - 1029) / (68,6 + 81,5) = 2,57$

Or R est proportionnel à  $\sqrt{L}$  et une séparation avec un recouvrement de 1 % correspond à une  $R = 1,5$

Alors,  $(1,5/2,57) = \sqrt{(L/150)}$   $L = 51 \text{ cm}$

(b) Formule  $N = 16 (t_R/\omega)^2$

$N_B = 16(177/11,8)^2 = 3600$  plateaux et  $N_C = 3030$  ;  $N_D = 3600$  ;  $N_E = 3600$  ;  $N_F = 3600$

*(c) Le pic C a la plus petite valeur de N. Il est probable qu'il corresponde à un mélange non séparé de deux alkyles de brome ou plus (un pic non résolu doit avoir une valeur plus grande de  $\omega$  et un N plus faible).*



## Chapitre X : Séparation par élimination des ions métalliques

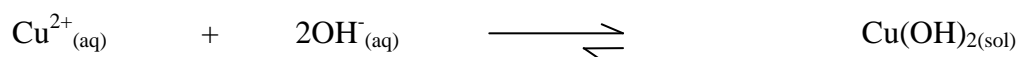
### 1 - Généralité

Si on s'intéresse à une espèce chimique qui se trouve malheureusement dans un mélange, on doit penser à la nécessité de la séparer.

Exemple : La bauxite qui est un minerai d'aluminium contient l'alumine et les oxydes de fer et le minerai de zinc qui contient d'autres éléments métalliques comme le fer et le cuivre. On doit utiliser la réaction chimique comme outil de séparation.

### 2 - La précipitation des ions métalliques

La réaction de précipitation des ions métalliques sous forme d'hydroxyde métallique en présence des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  permet de récupérer les produits :



On peut alors se poser la question, à partir de quel pH les ions  $\text{Cu}^{+2}$  vont commencer à précipités ?

Cette réaction ne sera spontanée que si le quotient de la réaction  $Q_r$  est inférieur à la constante d'équilibre  $K$ .

Soit le quotient de cette réaction et par fonction Log il devient :

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2} < K$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e \quad \text{Soit} \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad \text{et par la suite}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$-\text{Log}[\text{Cu}^{2+}] + 2\text{p}K_e - 2\text{pH} < \text{Log}K$$

$$\text{pH} > \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{Log}[\text{Cu}^{2+}] - \frac{1}{2}\text{Log}K$$

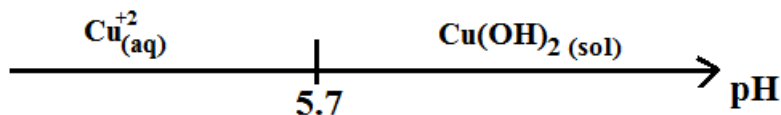
$$\text{pH} > \text{p}K_e + \frac{1}{2}(\text{p}K - \text{Log}[\text{Cu}^{2+}])$$

Par exemple Si  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$  et que  $K=5.10^{+19}$  la précipitation aura lieu si :

$$\text{pH} > 14 + \frac{1}{2}[-\text{Log}(5.10^{19}) - \text{Log}10^{-3}] = 5,7$$

alors la précipitation ne débutera que si le pH est égale ou supérieur à 5,7.

donc on peut tracer la courbe :



Pour un ion métallique  $M^{+m}$  et en cas général :

$$pH > 14 + \frac{1}{m}[pM + pK] \quad \text{avec } M : \text{métal et } m : \text{charge du métal}$$

### 3 – Différentes étapes de l'élaboration du zinc

La plupart des métaux n'existent pas à l'état natif dans la nature. Par exemple, le zinc se présente sous la forme de sulfure de zinc  $ZnS(s)$ , constituant entre 4 et 20 % d'un minerai appelé la blende ou sphalérite, les autres constituants de la blende étant essentiellement du fer, du cuivre et du plomb. Pour obtenir le zinc métallique, il faut donc isoler cet élément des autres constituants de la blende qui sont considérées comme des impuretés. Cela nécessite plusieurs étapes.

#### La première étape est le grillage :

Pour éliminer une grande partie du soufre, la blende est broyée puis chauffée en présence d'air. Il se forme des oxydes (ou calcine) comme  $ZnO(s)$ ,  $Fe_2O_3(s)$ ,  $CuO(s)$ ,  $PbO(s)$ , le minerai de zinc et ses impuretés.

#### La deuxième étape consiste à dissoudre ces oxydes :

On utilise pour cela de l'acide sulfurique concentré ( $2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ ). On parle de lixiviation acide. Le but de cette étape est de mettre en solution le zinc sous forme d'ion  $Zn^{2+}$  en traitant la calcine avec l'acide sulfurique ( $2H^+ + SO_4^{2-}$ ). Seul l'oxyde de plomb reste à l'état solide et est éliminé par filtration. Les autres métaux se retrouvent en solution sous forme d'ions comme  $Zn^{2+}(aq)$ ,  $Fe^{3+}(aq)$  et  $Cu^{2+}(aq)$ . La réaction mise en jeu est exothermique.

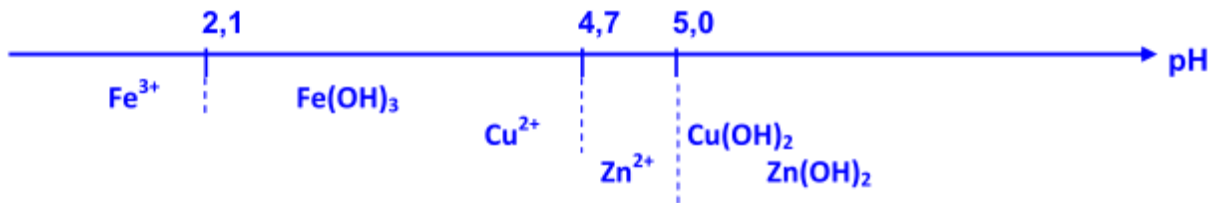
En ajustant le pH de cette solution avec de la soude, seuls les ions  $Fe^{3+}(aq)$  sont éliminés par précipitation sélective. Le précipité formé s'appelle la jarosite.

Ion testé	Equation de précipitation	Couleur du précipité	pH auquel apparait le précipité
$Zn^{2+}$	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_2(s)$	Blanc	$pH_A = 5,0$
$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_3(s)$	Orange	$pH_B = 2,1$
$Cu^{2+}$	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Cu(OH)_2(s)$	Bleu	$pH_C = 4,7$

#### La troisième étape est la cémentation :

Ce traitement permet de retirer les éléments cobalt, nickel, cadmium et cuivre encore présents sous forme d'ions (ces ions ont « résisté » à la séparation par précipitation sélective).

Le principe est de mettre en contact les ions métalliques avec un métal ayant un pouvoir réducteur plus important. On utilise ici de la poudre de zinc fine. Il faut faire des cémentations successives. La difficulté d'extraire les éléments est croissante en allant du Cuivre → Cadmium → Nickel → Cobalt. On joue en particulier sur la température (entre 45°C et 65°C pour le cadmium, 75°C et 95°C pour le cobalt). Les liquides et les solides sont séparés par filtration.



**L'électrolyse** : enfin, les cations  $Zn^{2+}$  ayant été isolés sont réduits par électrolyse pour récupérer le zinc métallique Zn.

**Remarque** : la technique qui consiste à faire passer un élément métallique en solution afin de l'isoler pour le produire est appelée « l'hydrométallurgie ».

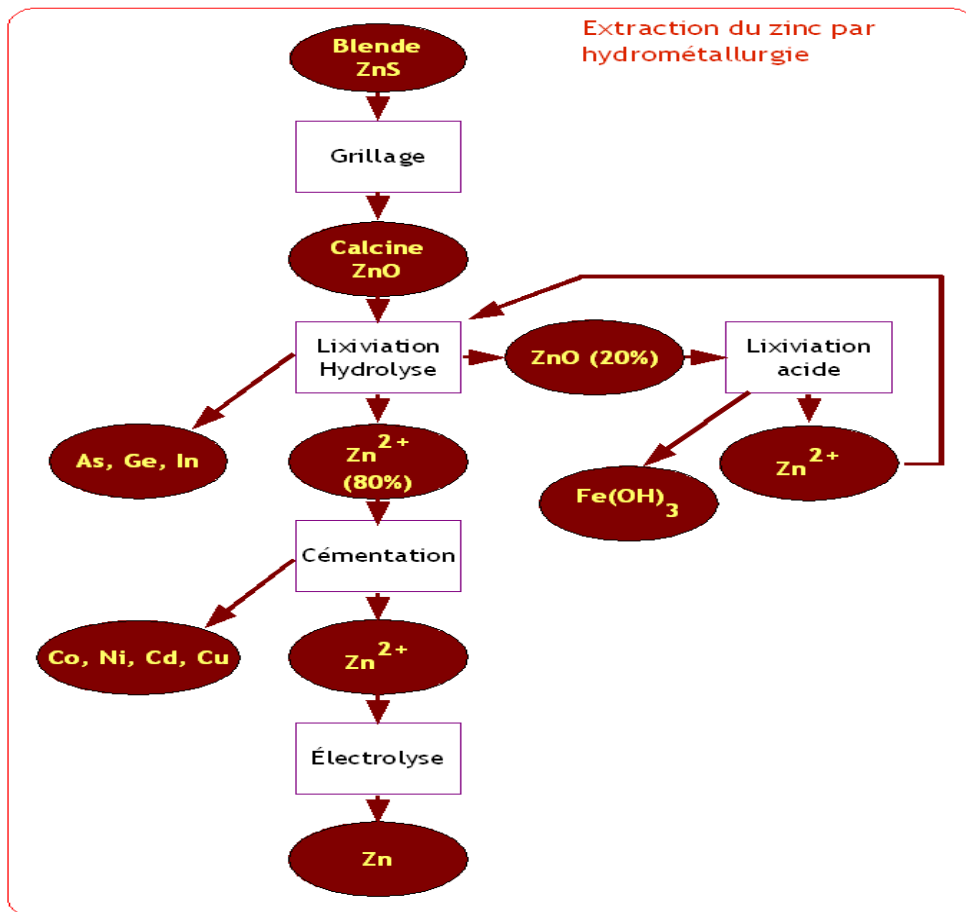


Figure X-1 : Extraction du zinc par hydrométallurgie.[16]

**Bibliographie**

- [1] : Ben Still, La vie secrète des atomes - Les mystères des 118 éléments qui constituent la matière, Dunod, 2017
- [2] : Paul Arnaud. Chimie physique : Cours. Dunod. 1998.
- [3] : D. Skoog, D. West, J. Holler, Chimie analytique, 7ème éd. 1997. De Boeck Université.
- [4] : Bernard A.S., Clède S., Emond M. Techniques expérimentales en chimie, Dunod, 2014.
- [5] : B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, Chimie physique expérimentale, 2000, Hermann.
- [6] : J. Drouin, Manipulations commentées de chimie organique, *Encyclopædia Universalis*, De Boeck Université, 1999.
- [7] : RF Boyer, (1986) Modern experimental biochemistry, Addison-Wesley Publishing Co, Reading (Mass., USA).
- [8]: Ulrich K. Deiters et Thomas Kraska, *High-Pressure Fluid Phase Equilibria : Phenomenology and Computation*, Amsterdam/Boston, [Elsevier](#), coll. « Supercritical Fluid Science and Technology », 2012, 342 p. 1970.
- [9] : Delcourt. Marie-Odile ; Equilibres chimiques en solution ; De Boeck Université 2001
- [10] : Extracteur de soxhlet, Bourguet E., Auge C. Les techniques de laboratoire:  
[https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Extracteur de Soxhlet&oldid=167447376](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Extracteur_de_Soxhlet&oldid=167447376)
- [11] M. Capon. V. Courilleau-Haverlant. C. Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs*. Cultures et Techniques - Nantes. 1993.
- [12] M. Chavanne. G. J. Beaudouin. A. Jullien. F. Flammand. *Chimie organique expérimentale*. Ed. Modulo. 1991.
- [13] : Arnaud.Serander, Bicounet, David Berardan, , Sanao, Sensonet, Tenbysie, Chimie physique : Exercices résolus. Dunod, 1998.
- [14] : Leybros, J. and P. Frémeaux. Extraction solide-liquide aspects théoriques. techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés. 1990.
- [15]: Mikhail Tswett, « Adsorption analysis and chromatographic method. Application on the chemistry of the Chlorophylls. », *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, vol. 24, p. 384-393. 1906.
- [16]: Burgot G., Burgot J-L. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : Méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales. Partie I : Méthodes de

séparation chromatographiques et électrophorétiques. Editions Médicales internationales. 2<sup>ème</sup> édition, TEC & DOC, 2006: 3-194.

**Autres références consultées :**

-ROUESSAC F., ROUESSAC A., CRUCHÉ D., MARTEL A. Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales, 9<sup>ème</sup> édition. Dunod, Paris (2019).

-Skoog, West, Holler et Crouch. Chimie Analytique. Traduction et revision scientifique de C. Buess-Herman, J. Dauchot et T.Doneux. 3<sup>e</sup> édition. De boeck.

-Nicolas Clatin ; Cours chimie, BCPST 1 Lycée Fénélon-ParisKotz. Treichel Jr. Chimie des solutions. de Boeck. 2006.

-Groubert, A. (1984). Techniques d'extraction végétale. Montpellier, pharmacie.

-Bach-Nga PHAM. Cahier de formation: Immunoglobulines monoclonales. Biologie médicale. Chap. : Electrophorèse des protéines du sérum. A. Daunizeau. 2003, 28: 26-46.

-Bégin D., Gérin M. Solvants industriels. Les grandes familles de solvants organiques. Chap. 2: Utilisation et aspects physico-chimiques. Ed. Masson, 2002: 13-38.

-Bourguet E., Auge C. Les techniques de laboratoire: Purification et analyse des composés organiques. Chap. 2: L'extraction; Chap. La chromatographie. Ellipses Edition Marketing S.A., 2008: 19-27; 77-96.

-Caron F. Electrophorèse de l'ADN en champ pulsé. MINI-SYNTHESE. Médecine/Sciences, 1988, 1(4): 46-49.