

Extraction de substances naturelles

chapitre

11

chimie



De nombreux végétaux, tels que les noix de muscade ci-dessus ou les clous de girofle ci-contre, contiennent des substances odorantes, volatiles et peu solubles dans l'eau appelées « huiles essentielles ». Celles-ci sont extraites par entraînement à la vapeur, par macération dans des solvants,...

Objectifs

- Réaliser une extraction par entraînement à la vapeur.
- Conduire une extraction liquide-liquide.
- Connaître le matériel mis en œuvre dans les opérations d'extraction.
- Réaliser une recristallisation.

Prérequis

- Structure et représentations des composés organiques (Première S).
- Groupe caractéristique ester ; hydrolyse des esters (Terminale S).
- Polarité des molécules ; relations structures-propriétés (Première S).
- Chromatographie sur couche mince (*chapitre 10*).

*Quel est le principe des techniques d'extraction ?
Comment les mettre en œuvre au laboratoire ?*



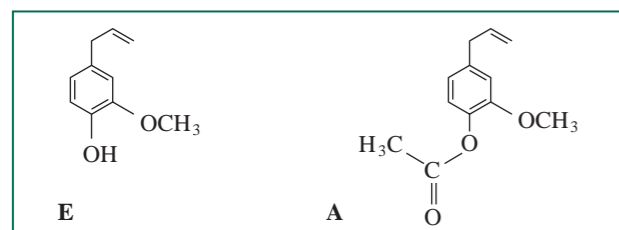
Extraire des huiles essentielles au laboratoire

Les clous de girofle et les noix de muscade contiennent des substances aromatiques que l'on peut extraire par hydrodistillation ou par macération.

1. Extraction de l'eugénol des clous de girofle

1.1 L'huile essentielle

Les clous de girofle sont particulièrement riches en huile essentielle (de 14 à 19 %) principalement constituée d'*eugénol* ou 4-allyl-2-méthoxyphénol [Doc. 1 E] accompagné de divers hydrocarbures, de cétones et d'esters dont l'*acétyleugénol* [Doc. 1 A].



Doc. 1 Formules de l'eugénol E et de l'acétyleugénol A.

- Déterminer les formules brutes de E et A.
- L'acétyleugénol possède un groupe ester ; le repérer. Avec quel réactif faudrait-il faire réagir l'eugénol pour obtenir l'acétyleugénol avec un bon rendement* ?

L'eugénol est un liquide qui bout à 255 °C ; peu polaire, il est très peu soluble dans l'eau, solvant polaire, mais très soluble dans l'éthoxyéthane ou éther diéthylique (C₂H₅)₂O, solvant peu polaire.

Les autres constituants de l'huile essentielle sont eux aussi insolubles dans l'eau et très solubles dans l'éther diéthylique.

1.2 Principe de l'extraction de l'eugénol

L'extraction de l'eugénol des clous de girofle s'effectue par *entraînement à la vapeur* d'eau ou **hydrodistillation** en présence de glycérol HOCH₂-CHOH-CH₂OH qui favorise l'extraction et joue le rôle d'anti-mousse à l'ébullition.

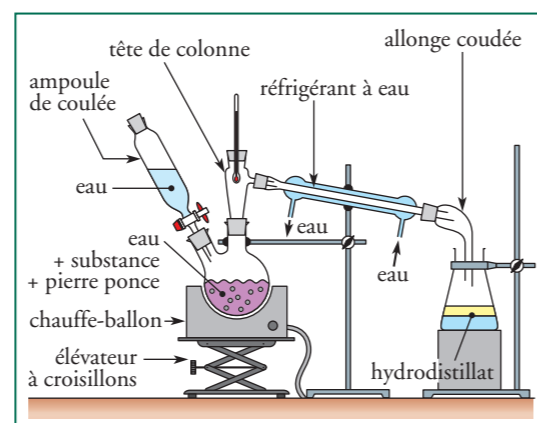
Le mélange clou de girofle-eau-glycérol est porté à ébullition, la vapeur obtenue est recondensée ; l'hydrodistillat recueilli contient de l'eau, de l'eugénol, de l'acétyleugénol et les autres constituants de l'« huile essentielle ».

L'eugénol, qui possède une fonction phénol, est le seul constituant présent à avoir des propriétés acides ; un traitement adéquat permet alors de l'isoler.

1.3 Manipulation

L'éther diéthylique étant très inflammable, le manipuler en l'absence de toute flamme.

- Peser 15 g de clous de girofle entiers et les broyer dans un mortier. Les introduire dans un ballon *bicol* de 250 mL.
- Mesurer 80 mL d'eau distillée, rincer le mortier avec cette eau et la verser dans le ballon, ajouter 40 mL de glycérrol et quelques grains de pierre ponce.
- Placer le ballon dans un chauffe-ballon et le fixer à un support avec une pince. Adapter au ballon une tête de colonne munie d'un thermomètre. Mettre en place et fixer le réfrigérant à eau et l'allonge coudée.
- Adapter une ampoule de coulée au second col, la remplir d'eau distillée afin de pouvoir en rajouter en cours d'opération [Doc. 2].



Doc. 2 Montage d'hydrodistillation.

- Faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant et chauffer jusqu'à ébullition modérée. Recueillir l'hydrodistillat dans un erlenmeyer de 250 mL marqué A.
 - Repérer la température en tête de colonne, elle reste inférieure à 100 °C.
 - Observer l'hydrodistillat obtenu au début, le trouble observé est dû à une *émulsion*.
- 3. Rechercher ce qu'est une émulsion.**
- Ajouter régulièrement de l'eau avec l'ampoule de coulée afin de maintenir un niveau suffisant dans le ballon.
 - Après avoir recueilli environ 60 à 70 mL d'hydrodistillat, cesser l'hydrodistillation.

- 4.** Quelle propriété de l'eugénol permet son extraction par cette technique ?

- Verser l'hydrodistillat dans une ampoule à décantier, y ajouter 30 mL de solution saturée de chlorure de sodium. Ajouter 30 mL d'éther, agiter puis laisser décantier.
- Récupérer la phase aqueuse dans l'erlenmeyer A et la phase éthérée dans un erlenmeyer de 100 mL marqué B.
- Réintroduire la phase aqueuse dans l'ampoule à décantier et y ajouter à nouveau 20 mL d'éther, agiter, laisser décantier puis évacuer la phase aqueuse.

- 5.** Quel est le rôle de l'ajout de chlorure de sodium ?

- Ajouter, à la phase éthérée restée dans l'ampoule, la phase éthérée de l'erlenmeyer B et 40 mL de solution de soude à 2 mol · L⁻¹ et agiter.

- 6.** Lors de l'ajout de solution de soude, l'eugénol est transformé en eugénolate de sodium. En notant Ar-OH l'eugénol, écrire l'équation de la réaction qui se produit et justifier le fait qu'alors la phase organique ne contient plus d'eugénol.

- Après **décantation**, séparer les deux phases obtenues et recueillir la phase aqueuse dans l'erlenmeyer A. Traiter à nouveau la phase organique avec 20 mL de solution de soude à 2 mol · L⁻¹ et recueillir la phase aqueuse dans l'erlenmeyer A. Garder la phase organique dans l'erlenmeyer B, bouché ; elle sera utilisée ultérieurement.

- Acidifier à présent la phase aqueuse (erlenmeyer A) avec une solution d'acide chlorhydrique à 4 mol · L⁻¹ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1 : une émulsion se forme alors.

- 7.** Décrire précisément le contrôle du pH avec un papier-pH

- 8.** Écrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eugénolate de sodium. Interpréter alors l'émulsion observée.

- 9.** Quel est le but des deux réactions acido-basiques effectuées ?

- 10.** Que contient l'extrait B réservé ci-dessus ?

- Ajouter 30 mL d'éther à l'erlenmeyer A, agiter puis introduire le mélange obtenu dans l'ampoule à décantier, recueillir la phase éthérée dans un erlenmeyer C sec.

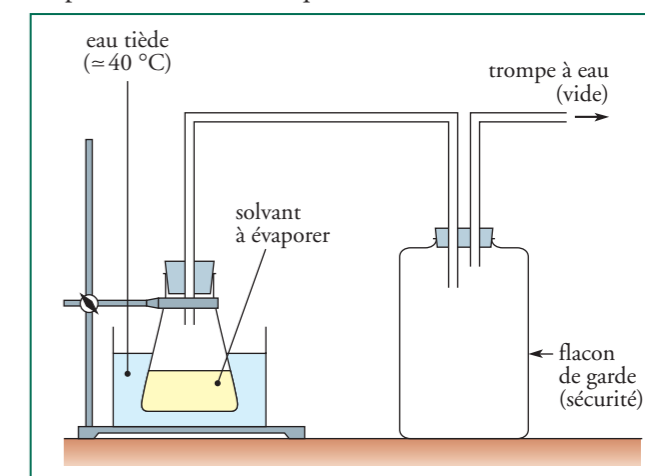
- Relaver la phase aqueuse avec 20 mL d'éther et, après séparation, rassembler les phases éthérées dans l'erlenmeyer C.

- Éliminer toute trace d'eau dans l'erlenmeyer C, par addition d'une quantité suffisante de sulfate de magnésium, puis filtrer afin d'obtenir une solution limpide.

- En utilisant le montage du **document 3** (ou, si c'est possible, un évaporateur rotatif) éliminer l'éther ; on obtient ainsi un liquide jaune pâle appelé *huile de clou*.

- Peser le produit obtenu.

- Reprendre l'extrait B réservé ci-dessus, le sécher sur sulfate de magnésium, filtrer puis éliminer l'éther par évaporation ; soit L le liquide restant.



Doc. 3 L'éther est éliminé par tirage sous vide et chauffage modéré.

1.4 Caractérisation et résultats

- Dans un bécher, préparer un éluant E en introduisant 1 mL d'acétate d'éthyle et 5 mL de cyclohexane. Verser 1 mL de ce mélange dans quatre petits tubes à essai notés de T₁ à T₄. Introduire dans T₁ une goutte d'huile de clou, dans T₂ une goutte de L, dans T₃ une goutte d'eugénol pur et dans T₄ une goutte d'acétyleugénol pur.

- Réaliser une chromatographie sur couche mince des contenus des quatre tubes avec l'éluant E.

- Révéler sous U.V. puis au diiode.

- 11.** Dessiner le chromatogramme, déterminer les R_f et conclure.

- 12.** Déterminer une valeur approchée du pourcentage massique d'eugénol présent dans le clou de girofle.

- 13.** Justifier que le traitement, de l'hydrodistillat par une solution de soude, permettant de séparer l'eugénol et l'acétyleugénol, doit être effectué à froid*.

* Ces questions ne pourront être traitées que lorsque le cours sur les esters aura été vu.

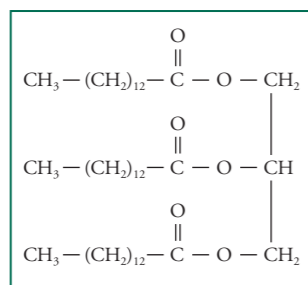
2. Extraction de la trimyristine des noix de muscade

2.1 La trimyristine

La *trimyristine* ou tétradécanoate de propane-1,2,3-triol, de formule brute $C_{45}H_{86}O_6$, est présente dans de nombreux produits végétaux tels que l'huile de coco ou la noix de muscade.

La trimyristine est un solide blanc qui fond à $56,5^\circ\text{C}$.

Triglycéride peu polaire, la trimyristine [Doc. 4] est insoluble dans l'eau solvant polaire, mais soluble dans l'éther diéthylique, solvant peu polaire.



Doc. 4 Formule de la trimyristine

1. Quel groupe caractéristique présente la trimyristine* ?

2.2 Extraction de la trimyristine

La trimyristine est extraite par **macération** à chaud dans l'éther diéthylique ; sa purification s'effectue par recristallisation dans l'acétone.

L'éther diéthylique et la propanone étant très inflammables les manipuler en l'absence de toute flamme.

- Peser 5,0 g de poudre de noix de muscade et les introduire dans un ballon de 250 mL avec quelques grains de pierre ponce.
- Rincer la coupelle de pesée avec 50 mL d'éther diéthylique, introduire cette solution de rinçage dans le ballon.
- Placer le ballon dans un chauffe ballon et le fixer à un support avec une pince. Adapter au ballon un réfrigérant, si possible à boules.
- Faire circuler de l'eau froide dans le réfrigérant et porter le mélange à **ébullition douce** ; maintenir le reflux pendant environ trente minutes, **la recondensation devant se faire dans le premier quart du réfrigérant**.

2. Faire un schéma légendé du montage utilisé. Pourquoi un réfrigérant à boules est-il préférable à un réfrigérant droit ?

- Enlever le chauffe-ballon, puis filtrer la solution tiède dans un erlenmeyer à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre ; rincer le ballon et le filtre avec 10 mL d'éther.
- Avec un montage tel que celui utilisé au § 1.3, document 3, évaporer le solvant. Le résidu restant dans l'erlenmeyer est principalement constitué de trimyristine que nous allons purifier.

3. Quelle propriété de la trimyristine permet son extraction par cette technique ?

2.3 Purification par recristallisation

• Au résidu présent dans l'erlenmeyer, ajouter 10 mL d'acétone ou propanone, adapter un réfrigérant à air et, tout en agitant, chauffer au bain-marie jusqu'à l'obtention d'un liquide limpide ; si tel n'est pas le cas ajouter 5 mL de propanone et chauffer à nouveau.

• Laisser refroidir à l'air libre puis dans un bain eau-glace : des cristaux blancs se forment. Les filtrer sur un filtre Büchner ou sur un verre fritté installé sur une fiole à vide [Doc. 5] ; rincer l'erlenmeyer et les cristaux avec deux fois 5 mL de propanone glacée.

• Essorer les cristaux entre deux feuilles de papier filtre, les recueillir dans un verre de montre et les sécher à l'étuve.

• Lorsqu'ils sont secs, les peser.



Doc. 5 Dispositif de filtration sous vide.

4. Sachant que la trimyristine est très soluble dans la propanone à chaud et peu soluble à froid et que les impuretés sont solubles à chaud et à froid, justifier les diverses étapes de la purification par recristallisation.
5. Comment vérifier expérimentalement que les cristaux sont bien secs ?

2.4 Caractérisations et résultats

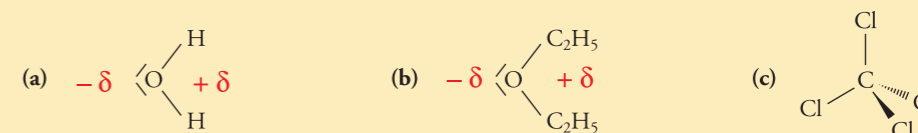
• À l'aide d'un appareil adapté (banc Kofler, tube de Thiele, ...) prendre le point de fusion du solide obtenu. Conclure quant à sa pureté.

6. Déterminer une valeur approchée du pourcentage massique de trimyristine présent dans la noix de muscade.
7. Écrire l'équation de la réaction de saponification de la trimyristine*.
8. La solution obtenue après saponification est traitée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH de la solution soit voisin de 1. Un solide blanc se forme. Écrire l'équation de la réaction de sa formation*.

* Ces questions ne pourront être traitées que lorsque les cours sur l'estérification et la saponification auront été vus.

Polarité des molécules

- Une liaison entre deux atomes est polarisée si ces deux atomes ont des électronégativités différentes.
- Une molécule est polaire si les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.



L'eau (a) est polaire, l'éther diéthylique (b) est peu polaire alors que le tétrachlorométhane (c) est apolaire.

Extractions, séparations ...

Les extractions de substances naturelles mettent en œuvre diverses techniques de séparation. Elles reposent sur la nature des **interactions intermoléculaires** qui dépendent principalement des **polarités** différentes des constituants du mélange. Le tableau ci-dessous précise ces diverses techniques.

Technique mise en œuvre	Objectif	Propriétés exploitées	Caractéristiques physicochimiques correspondantes
Hydrodistillation	Extraction d'une espèce liquide présente dans une substance naturelle par distillation du mélange hétérogène formé par ce liquide et l'eau.	Non miscibilité de l'eau et du liquide à extraire.	L'eau est polaire, le liquide à extraire ne l'est pas.
Macération	Extraction d'une espèce solide ou liquide présente dans une substance naturelle par dissolution à froid ou à chaud de cette espèce dans un solvant.	Solubilité de l'espèce extraite dans le solvant de macération.	L'espèce extraite et le solvant sont : – soit tous deux polaires, – soit tous deux peu polaires.
Décantation	Séparation de deux liquides non miscibles à l'aide d'une ampoule à décanter.	Non miscibilité des deux liquides mis en jeu. Différence de densité	L'un des liquides est polaire, l'autre non.
Filtration	Séparation d'un solide et d'un liquide	Différence d'état physique des deux espèces. Non solubilité du solide dans le liquide	L'une des espèces est polaire, l'autre non.
Recristallisation	Purification d'une espèce solide <i>E</i> à l'aide d'un solvant <i>S</i> approprié.	Solubilité de <i>E</i> dans le solvant <i>S</i> faible à froid et très importante à chaud. Solubilité des impuretés <i>I</i> dans le solvant <i>S</i> importante à froid et à chaud.	<i>E</i> et <i>S</i> ont des polarités différentes mais pas trop. <i>I</i> et <i>S</i> sont : – soit tous deux polaires, – soit tous deux peu polaires.

Objectif

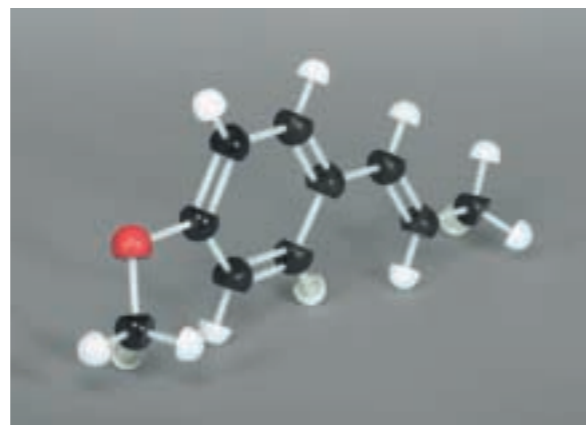
- Exploiter un protocole opératoire.

1. Extraction de l'anéthole de l'anis étoilé

Énoncé

L'anis étoilé est le fruit de la badiane plante originaire du Vietnam ; elle contient une espèce odorante l'anéthole ou 4-allyl-méthoxybenzène [Doc. 1] dont l'extraction peut se faire par hydrodistillation selon le protocole suivant.

- Piler au mortier 5 g de graines d'anis étoilé, les introduire dans un ballon de 250 mL avec 100 mL d'eau. Réaliser un montage d'entraînement à la vapeur, et après avoir branché le condenseur à eau, porter le mélange à ébullition. Recueillir l'hydrodistillat tant que celui-ci présente des gouttelettes huileuses.
- Verser l'hydrodistillat dans une ampoule à décanter, et extraire deux fois avec 10 mL de dichlorométhane [Doc. 2] de densité 1,32. Récupérer la phase organique, y ajouter trois ou quatre spatules de sulfate de sodium anhydre puis filtrer.
- À l'aide d'un dispositif approprié, évaporer le solvant : une huile dense est recueillie.



Doc. 1 Molécule d'anéthole.

1. Qu'indique le pictogramme du dichlorométhane ? Que doit-on en déduire ?
2. Que peut-on dire de la solubilité de l'anéthole dans l'eau ? dans le dichlorométhane ?
3. Préciser la position des phases dans l'ampoule à décanter.
4. Quel est le rôle du sulfate de sodium ? Citer un autre réactif pouvant être utilisé dans ce but ?
5. Quelle technique peut-on utiliser pour vérifier que l'huile essentielle obtenue contient de l'anéthole ? La double liaison $C = C$ présente dans la chaîne carbonée latérale de l'anéthole est-elle Z ou E ? Comment mettre expérimentalement en évidence la présence de cette double liaison ?



Doc. 2 Pictogramme du dichlorométhane.

Conseils

1. Voir si nécessaire la page des rabats.
2. Observer le rôle de chacun de ces liquides.
3. Exploiter les données de l'énoncé.
4. Revoir le protocole de l'extraction de l'eugénol (§ 1.3).
5. Revoir l'extraction de l'eugénol au § 1.4.
6. Revoir, si nécessaire, le cours de Première S.

► Pour s'entraîner : Ex. 5

Solution

1. Le pictogramme indique que le dichlorométhane est **nocif**, il doit donc être manipulé sous la hotte.
2. L'anéthole peut être extrait par **hydrodistillation** ou entraînement à la vapeur d'eau, **il n'est donc pas soluble dans l'eau**. En revanche, **il est soluble dans le dichlorométhane** comme le montre la suite du protocole.
3. Le dichlorométhane étant plus dense que l'eau, **la phase organique sera la phase inférieure** des deux liquides contenus dans l'ampoule à décanter.
4. Le sulfate de sodium anhydre est un **desséchant**, il élimine les traces d'eau qui auraient pu rester dans la phase organique. Le **sulfate de magnésium** et le **chlorure de calcium anhydres** peuvent aussi être utilisés.
5. Il suffirait de faire **une chromatographie sur couche mince** de l'huile essentielle obtenue et de l'anéthole pur et d'effectuer une révélation sous U.V. puis au diiode. Le chromatogramme présentera pour l'huile essentielle une tache qui aura le même rapport frontal que l'anéthole pur. S'il présente d'autres taches, on pourra en conclure que l'huile essentielle contient d'autres espèces que l'anéthole.
6. Dans la chaîne carbonée de l'anéthole, $CH_3-CH=CH-$ les deux atomes d'hydrogène sont situés de part et d'autre de la double liaison $C = C$; l'anéthole est donc un stéréoisomère *E*. L'addition de quelques gouttes d'huile essentielle à 2 mL de solution aqueuse de dibrome provoquerait sa décoloration.

Objectif

- Justifier un protocole opératoire.

2. Extraction de l'acide gallique de la poudre de tara

D'après Bac, Liban, juin 2005

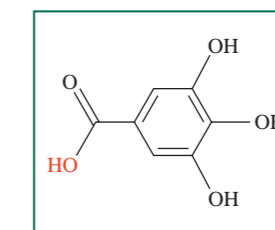
Énoncé

Le gallate de propyle est utilisé comme additif alimentaire (E 310) pour ses propriétés antioxydantes. Il peut être synthétisé à partir de l'acide gallique (formule ci-contre) extrait du tanin contenu dans les gousses des fruits du Tara, arbuste du Pérou. Le tanin est extrait de la poudre de Tara par dissolution dans l'eau chaude et filtration. On additionne de l'hydroxyde de sodium au filtrat pour obtenir un pH de l'ordre de 11. On chauffe à reflux pendant une trentaine de minutes en présence de pierre ponce. La saponification du tanin produit l'ion gallate A^- . Après refroidissement dans la glace, on ajoute une solution concentrée d'acide chlorhydrique, le pH de la solution atteint la valeur 1,5 et l'acide gallique, noté AH, précipite. Après filtration le solide obtenu est purifié et authentifié.

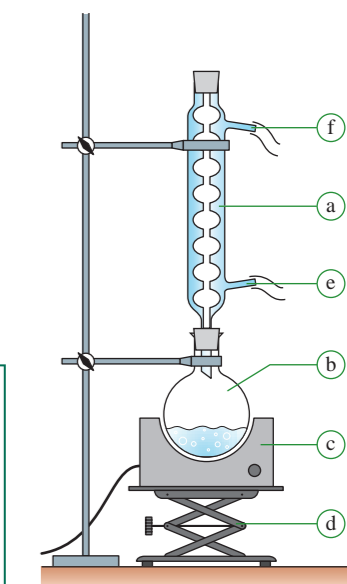
1. Compléter le schéma du montage à reflux ci-contre
2. Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux.
3. Comment peut-on rapidement mesurer le pH du mélange initial ?
4. Quelle est la formule de l'ion gallate A^- ? En déduire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution concentrée d'acide chlorhydrique.
5. Calculer le rapport $[AH]/[A^-]$ dans le mélange final ; conclure.
6. Pourquoi refroidit-on le mélange réactionnel avant acidification ?
7. Préciser comment on peut purifier et authentifier le solide obtenu.

Données relatives à l'acide gallique

$C_6H_2(OH)_3-CO_2H$: M : 170,0 g · mol⁻¹ ; θ_{fus} = 253 °C ; pK_A = 3,1.



Solubilité dans 100 mL d'eau : 1,1 g à 15 °C, 33 g à 100 °C.



Conseils

1. Voir si nécessaire Chimie TS, 2006, document 4. A p. 350.
2. Exploiter le fait que la température est un facteur cinétique.
4. Utiliser la formule semi-développée de l'acide gallique.
5. Exploiter l'expression de la constante d'acidité K_A .
6. Exploiter les données relatives à la solubilité de l'acide gallique.
7. Utiliser le fait que l'acide gallique est un solide.

► Pour s'entraîner : Ex. 5

Solution

1. (a) Réfrigérant à boules ; (b) Ballon ; (c) Chauffe-ballon ; (d) Élévateur à croisillons ; (e) Entrée d'eau ; (f) Sortie d'eau.
2. Le chauffage permet d'augmenter la vitesse de la réaction en portant le mélange réactionnel à ébullition ; la recondensation des vapeurs et leur reflux dans le ballon permettent d'éviter toute perte de réactifs ou de produits
3. En plongeant un agitateur en verre dans le mélange et en déposant une goutte de celui-ci sur un petit morceau de papier-pH, on peut, par comparaison avec une échelle de teintes, avoir une valeur approchée du pH.
4. L'ion gallate A^- a pour formule $C_6H_2(OH)_3-CO_2^-$. L'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution concentrée d'acide chlorhydrique $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ s'écrit :

$$C_6H_2(OH)_3-CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) = C_6H_2(OH)_3-CO_2H(s) + H_2O(l)$$
5. Par définition $K_A = [H_3O^+] \cdot [A^-]/[AH]$
d'où $\frac{[AH]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_A} = 10^{(pK_A - pH)} = 10^{(3,1 - 1,5)} = 10^{1,6}$ soit $\frac{[AH]}{[A^-]} = 40$.
À pH = 1,5, l'acide gallique est la forme prédominante du couple.
6. L'acide gallique étant assez soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide, sa précipitation est favorisée à basse température d'où l'intérêt du refroidissement.
7. L'acide gallique obtenu étant un solide, il peut être :
– purifié par recristallisation dans un solvant approprié ;
– authentifié par mesure de son point de fusion ou réalisation d'une chromatographie sur couche mince si l'on dispose d'acide gallique pur.

S'autoévaluer

Polarité des molécules

1. VRAI-FAUX

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Rectifier celles qui sont fausses.

- Une liaison est polarisée si elle relie deux atomes différents.
- Une liaison est polarisée si elle relie deux atomes d'électronégativités différentes.
- Une molécule est polaire si les barycentres des charges positives et négatives sont confondus.
- La liaison C=O est polaire, donc la molécule O=C=O linéaire est polarisée.
- H₂O est une molécule coudée, elle est polaire.

Extractions, séparations ...

2. QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Une hydrodistillation est la distillation d'un mélange :

- hétérogène d'alcool et d'un liquide organique ;
- homogène d'eau et d'un liquide organique ;
- hétérogène d'eau et d'un liquide organique.

2. Une macération consiste à faire tremper une substance dans un solvant froid ou chaud, pour en extraire :

- les espèces insolubles dans le solvant utilisé ;
- les espèces solubles dans le solvant utilisé ;
- les espèces volatiles.

3. Une ampoule à décanter permet de séparer :

- des liquides miscibles ;
- des liquides non miscibles de même masse volumique ;
- des liquides non miscibles de masses volumiques différentes ;
- des liquides miscibles de masses volumiques différentes.

4. Une filtration permet de séparer un solide :

- d'un liquide dans lequel il est soluble ;
- d'un autre solide ;
- d'un liquide dans lequel il est insoluble.

5. Une recristallisation permet :

- d'identifier une espèce ;
- de purifier un liquide ;
- de purifier un solide.

6. Le sulfate de magnésium ou le chlorure de calcium anhydres sont des desséchants, ils permettent :

- d'éliminer toute trace de liquide d'un système ;
- d'éliminer toute trace d'eau d'un système.

3. Dessiner des dispositifs expérimentaux

Faire les schémas légendés :

- d'un dispositif d'entraînement à la vapeur ;
- d'une ampoule à décanter ;
- d'un dispositif de filtration sous vide.

Utiliser les acquis

4. Quelle technique d'extraction choisir ?

1. Donner la définition de :

- mélange homogène de liquides,
- mélange hétérogène de liquides,
- liquide volatil.

2. Parmi les techniques suivantes : *Décantation, Macération, Hydrodistillation, Recristallisation, Filtration, Distillation fractionnée*, laquelle utiliser pour :

- extraire une espèce liquide non miscible à l'eau présente dans les feuilles de laurier ?
- extraire un solide d'un mélange liquide-solide ?
- séparer l'huile d'olive d'un mélange hétérogène eau-huile d'olive ?
- purifier de l'acide benzoïque, solide soluble dans l'eau chaude et très peu soluble dans l'eau froide ?
- extraire l'éthanol d'un vin blanc, mélange homogène d'eau et d'éthanol ?
- extraire la caféine, solide soluble dans le dichlorométhane (solvant volatil), de grains de café ?

5. Extraction du citral et du limonène de l'écorce d'orange

L'écorce de nombreux agrumes contient du limonène *L* et du citral *C*.



Ces substances peuvent être extraites par hydrodistillation selon le protocole suivant.

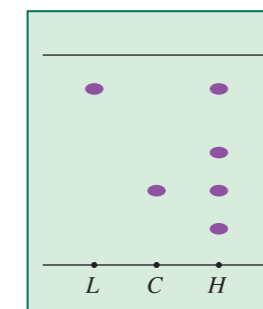
Extraction

- Laver soigneusement deux oranges ; les éplucher en évitant de prendre la partie interne blanche de la peau. Mixer ces zestes avec un peu d'eau distillée et transvaser cette purée dans un ballon, rincer le mixer avec un peu d'eau et rajouter cette eau de rinçage dans le ballon (le volume total de mélange écorce-eau doit correspondre à environ un demi-ballon).
- Réaliser un montage d'hydrodistillation, alimenter le réfrigérant à eau, puis porter le mélange à ébullition.
- Laisser distiller et récupérer l'hydrodistillat tant qu'il contient des gouttelettes huileuses.
- Verser ensuite le mélange dans une ampoule à décanter, rincer l'éprouvette graduée avec un peu de solution saturée de chlorure de sodium, ajouter cette solution dans l'ampoule et agiter. Recueillir la phase supérieure constituée par l'huile essentielle notée *H*.

Identification

Afin d'identifier les constituants de l'huile extraite, on réalise une chromatographie sur couche mince (C.C.M.) avec un éluant constitué de 6 mL de cyclohexane et 2 mL d'éther diéthylique.

Le chromatogramme obtenu après révélation aux U.V. et au diode est donné ci-contre.



- Que peut-on dire de la solubilité du limonène *L* et du citral *C* dans l'eau ?
- Dans quel but ajoute-t-on une solution saturée de chlorure de sodium ?
- Interpréter le chromatogramme obtenu.
- Le limonène et le citral sont des dérivés éthyléniques :
 - justifier ce qualificatif ;
 - comment vérifier expérimentalement cette affirmation ?
- Quelle fonction organique oxygénée est présente dans le citral ? Comment la mettre expérimentalement en évidence ?
- Pincé près d'une bougie, un zeste d'orange provoque de petites étincelles ; interpréter.

6. Extraction de la caféine

D'après Bac, Nouvelle Calédonie, 2003

Selon la légende, le café fut remarqué pour la première fois quelques 850 ans avant notre ère : un berger du Yémen nota que ses brebis étaient dans un état d'excitation inhabituel lorsqu'elles consommaient les baies d'un arbre des montagnes... On considère que c'est la caféine contenue dans les grains de café de ces baies qui était l'espèce responsable de cette excitation.

On extrait également la caféine des feuilles de thé. Le thé contient environ 5 % de caféine, mais il contient aussi d'autres substances comme des sucres, des pigments, des graisses, ...

L'extraction de la caféine du thé se fait en quatre étapes :

- Étape 1 :** dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit des feuilles de thé et de l'eau distillée. Le chauffage et l'agitation durent 2 heures.
 - Étape 2 :** la phase aqueuse précédente est refroidie et mélangée à du dichlorométhane. Seule la phase organique est recueillie.
 - Étape 3 :** la phase organique est mélangée à du sulfate de magnésium anhydre puis filtrée.
 - Étape 4 :** après évaporation du solvant, on obtient une poudre blanche qui contient principalement de la caféine.
- Dans l'étape 1, quel est le rôle du réfrigérant ?
 - Justifier le chauffage dans cette première étape.
 - Pour l'étape 2, dessiner le dispositif permettant de recueillir la phase organique et indiquer la position des phases aqueuse et organique.
- Dans quelle phase se trouve la quasi-totalité de la caféine extraite (justifier) ?
- Dans l'étape 2, quelle technique est mise en œuvre ?
 - Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre dans la troisième étape ?
 - Il est possible de purifier un solide tel que la caféine extraite. Nommer une technique de purification d'un solide.
 - Proposer une méthode permettant de vérifier l'éventuelle pureté des cristaux alors obtenus.

Données

	Dans le dichlorométhane	Dans l'eau à 25 °C	Dans l'eau à 65 °C
Solubilité de la caféine	Importante	Faible	Très importante

- Le dichlorométhane a pour densité 1,30 et se trouve à l'état liquide dans les conditions de l'expérience.
- Le dichlorométhane n'est pas miscible à l'eau.
- Température de fusion de la caféine : 237 °C.

7. Extraction de l'essence de lavande

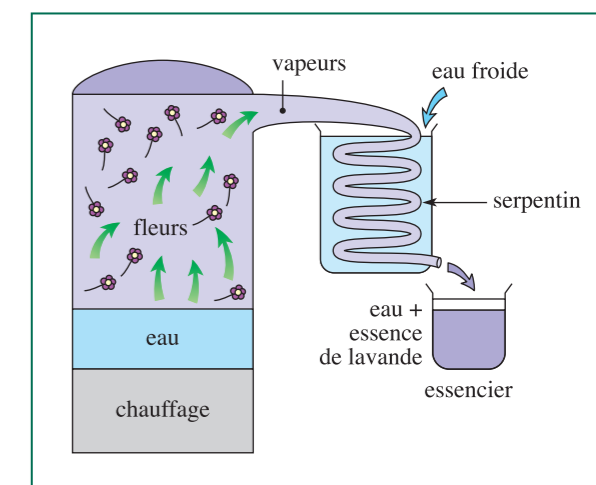
D'après Bac

L'essence de lavande, très utilisée en parfumerie, provient de l'hydrodistillation des fleurs de lavande, plante cultivée principalement dans les régions méditerranéennes. Sa densité par rapport à l'eau est voisine de 0,90.

Extraction

Les anciens alambics possédaient des chaudières de petite capacité (200 à 500 L) ; mobiles, ils permettaient d'effectuer les distillations sur les lieux mêmes de culture de la lavande. À l'aide du schéma ci-dessous représentant un ancien alambic dit « à feu nu », répondre aux questions suivantes :

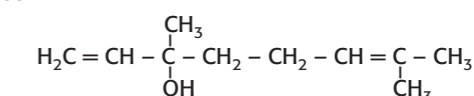
- Quel est le rôle de la vapeur d'eau produite lors du chauffage de la chaudière ?
- Quel est le rôle du serpentín ? Pourquoi n'est-il pas constitué par un tube rectiligne ?
- Dans quelle partie de l'essencier se trouve l'essence de lavande ? Justifier votre réponse.



Les constituants de l'essence de lavande

L'essence de lavande est un mélange liquide complexe, de plusieurs dizaines de constituants, dont les deux principaux sont le linalol et l'éthanoate de linalyle (ou acétate de linalyle).

1. Le linalol est un liquide incolore odorant de formule semi-développée :



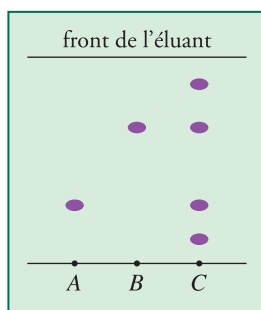
- Pourquoi le linalol ne présente-t-il pas l'isomérisation *Z* – *E* ?
 - Quelle est la classe du groupe alcool ?
2. L'éthanoate de linalyle est un liquide incolore et odorant, il peut être préparé par action de l'acide éthanóique (ou acide acétique) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sur le linalol.
- Écrire avec des formules semi-développées, puis avec des formules topologiques l'équation de cette réaction. **SOS**
 - Calculer la masse minimale de linalol nécessaire à la préparation de 1 kg d'éthanoate de linalyle sachant que, pour un mélange initial équimolaire, le rendement n'est que de 5%. **SOS**
 - Proposer une méthode pour rendre quasi-totale la préparation de l'éthanoate de linalyle. **SOS**

3. Afin d'analyser l'essence obtenue, on réalise une chromatographie sur couche mince.

On obtient le chromatogramme ci-contre avec les dépôts suivants :

- en A : linalol ;
- en B : éthanoate de linalyle ;
- en C : essence de lavande.

Interpréter ce chromatogramme.



8. Hydrodistillation de l'estragon

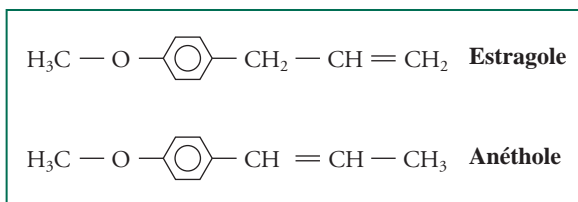
L'estragole et l'anéthole sont utilisées en parfumerie et dans certains arômes alimentaires.

L'estragole existe dans les essences d'estragon (70 à 75 %), de basilic (70 à 75 %), d'anis et de fenouil.

L'essence d'estragon est obtenue par hydrodistillation des feuilles d'estragon.

A. Structure des molécules

Les formules semi-développées de l'estragole et de l'anéthole sont :



- Quel type d'isomérisation relie ces deux espèces ?
- L'une de ces espèces présente une stéréo-isomérisation.
 - Quelle est cette stéréo-isomérisation ? **SOS**
 - Représenter et identifier les deux stéréoisomères correspondants.

B. Hydrodistillation des feuilles d'estragon

- Dans un ballon de 500 mL, on introduit 200 mL d'eau distillée, des feuilles finement découpées d'estragon frais et quelques grains de pierre ponce (ou des billes de verre).
- On réalise un montage d'hydrodistillation et on porte à ébullition le mélange contenu dans le ballon.
- On laisse se poursuivre la distillation jusqu'à obtenir environ 50 mL de distillat ; le distillat est trouble car il est composé d'un mélange hétérogène : la phase aqueuse et la phase huileuse (contenant l'estragole), mal séparées.
- On ajoute au distillat 5 g de chlorure de sodium que l'on dissout par agitation. On verse ensuite le mélange obtenu dans une ampoule à décanter et on introduit 10 mL de dichlorométhane.
- Après agitation et décantation, on récupère la phase organique.
- On y ajoute ensuite du sulfate de magnésium anhydre : après filtration on obtient une solution, notée H, d'« huile essentielle » dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 .

- Quel est le rôle de l'eau introduite dans le ballon ?
- Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation.
- Justifier l'ajout du chlorure de sodium au distillat en utilisant les données fournies en fin d'énoncé.
- Quel est le rôle de l'ajout de dichlorométhane ? Justifier la réponse.
 - Faire le schéma de l'ampoule à décanter, après agitation et décantation. Préciser les positions de la phase aqueuse et de la phase organique. Justifier à partir des données.
 - Quelle précaution liée à la sécurité doit-on prendre lors de l'agitation de l'ampoule à décanter ?
- Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

Données

Substance	Estragole	Dichlorométhane	Eau	Eau salée
Densité	0,96	1,34	1,00	1,1
Solubilité de l'estragole	-----	Très soluble	Peu soluble	Très peu soluble

7. 2. a. Cette question ne pourra être traitée qu'après le cours sur l'estérification.

b. Raisonner en quantité de matière.

c. Cette question ne pourra être traitée qu'après le cours sur l'estérification.

8. 2. a. Bien distinguer isomérisation et stéréo-isomérisation.