

- voir p. les TD de polym.

Référence : Chimie Organique Expérimentale
 A. Chavanne G.J. Beaudoin
 A. Julien E. Flament
 Belin
 p 142, 143, 144 et 152, 153, 154

12.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant, dont elle est souvent difficile à séparer, à un autre, dont elle sera facilement isolable. Cette opération, réalisée habituellement par agitation, est possible à condition que les deux solvants soient très peu ou pas miscibles entre eux. Elle est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans son solvant original. Par exemple, on peut extraire par l'éther diéthylique une substance organique comme l'acide éthanique en solution aqueuse : l'acide éthanique est très soluble dans l'éther, lequel est immiscible à l'eau. La figure 12.3 représente schématiquement l'extraction d'un composé organique en solution aqueuse par un solvant.

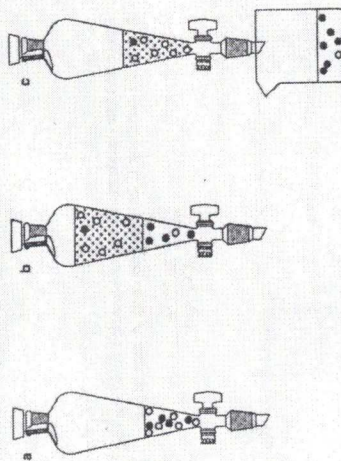


Figure 12.3 Le processus d'extraction
 a) la solution aqueuse contient un mélange de molécules (représentation par sphères noires et blanches)
 b) le solvant d'extraction (zone ombragée) est ajouté et agité vigoureusement avec la solution aqueuse
 c) après séparation des couches.

12.2.1 Coefficient de partage

Du fait de l'agitation des deux solvants non miscibles ou du passage de l'un à travers l'autre, la distribution du composé à extraire dans chaque phase est déterminée par les relations suivantes.

Soit un volume V_A de solvant A et un volume V_B de solvant d'extraction B non miscible à A, dans lesquels un composé C est en solution. Si c_A et c_B représentent les concentrations molaires respectives du composé C dans les solvants A et B, le rapport c_A/c_B est constant à une température donnée :

$$\frac{c_B}{c_A} = K$$

La constante K est appelée coefficient de partage. Sa valeur approximative est donnée par le rapport des solubilités de C dans chaque solvant. À partir de la définition du coefficient de partage, on peut calculer la masse, m_1 , du composé C qui reste dans le solvant A après une extraction par B :

m_0 : masse initiale du composé C dans le solvant A ;

m_1 : masse restante du composé C dans le solvant A après une extraction ;

m_B : masse du composé C extraite par le solvant B ;

M : masse molaire du composé C

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{m_B/V_B \cdot M}{m_1/V_A \cdot M} = \frac{m_B V_A}{m_1 V_B}$$

Puisque $m_B = m_0 - m_1$,

$$K = \frac{(m_0 - m_1) V_A}{m_1 V_B}$$

soit

$$m_1 = \frac{m_0 V_A}{K V_B + V_A} \quad (1)$$

Si on procède à une deuxième extraction avec le même volume V_B de solvant, la masse, m_2 , du composé C en solution dans A sera alors :

$$m_2 = \frac{m_1 V_A}{K V_B + V_A}$$

soit, d'après la relation 1,

$$m_2 = \frac{m_0 V_A}{K V_B + V_A} \times \frac{V_A}{K V_B + V_A} = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^2$$

Finalement, après n extractions, on obtient :

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^n \quad (2)$$

Pour les extractions effectuées sur les solutions aqueuses à l'aide d'un solvant organique, de nombreux auteurs préfèrent la définition suivante du coefficient de partage, dans laquelle la concentration dans l'eau est toujours au numérateur de la relation :

$$K' = \frac{c_{\text{eau}}}{c_{\text{solvant}}}$$

dans laquelle, $K' = 1/K$

Si l'on appelle le volume d'eau, V , et le volume de solvant, V_S , les relations (1) et (2) deviennent :

$$m_1 = m_0 \frac{K' V}{K' V + V_S} \quad (3)$$

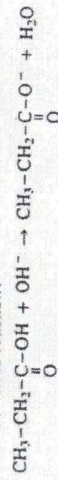
$$m_n = m_0 \left(\frac{K' V}{K' V + V_S} \right)^n \quad (4)$$

Ces relations ne sont qu'approchées et ne tiennent pas compte des miscibilités réciproques des solvants entre eux.

12.6 APPLICATIONS PRATIQUES

12.6.1 Extraction de l'acide propanoïque

Le but de cette manipulation est de comparer l'efficacité d'une simple extraction avec un grand volume de solvant, et de plusieurs extractions successives avec chaque fois un volume de solvant plus faible, le volume total étant identique. Pour cela, on extrait de l'acide propanoïque en solution aqueuse avec de l'éther diéthylique. Les teneurs en acide propanoïque de la solution initiale et des couches aqueuses obtenues après les extractions, sont déterminées par dosage à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium à environ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, selon la réaction :



Durée approximative : trois heures

Coefficient de partage:

$$K = \frac{c^B}{c^A} \quad \begin{array}{l} c^B \text{ --- } c^\circ \text{ ds la phase B} \\ c^A \text{ --- } c^\circ \text{ ds la phase A} \end{array}$$

m_0 : masse initiale du compo C ds ϕA

m_1 : masse restante " " "

m_B " du compo C ds la phase B.

M masse molaire de C

$$K = \frac{c^B}{c^A} = \frac{m_B / V_B M}{m_1 / V_A M} = \frac{m_B V_A}{m_1 V_B}$$

$$\text{or } m_B = m_0 - m_1$$

$$K = \frac{(m_0 - m_1) V_A}{m_1 V_B}$$

$$m_1 = \frac{m_0 V_A}{K V_B + V_A}$$

$$m_2 = \frac{m_0}{K V_B + V_A} \times \frac{V_A}{K V_B + V_A} = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^2$$

...

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_A}{K V_B + V_A} \right)^n$$

Dans notre extraction en 3 fois:

$$K = 1,9$$

$$V_A = 50 \text{ mL}$$

$$V_B = 35 \text{ mL}$$

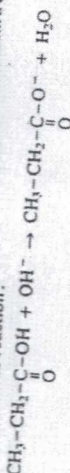
$$n = 3$$

$$n_0 = 50 \times 10^{-3} \times 1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_n = 5 \times 10^{-2} \left(\frac{50 \times 10^{-3}}{1,9 \times 35 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} \right)^3$$

$$n_n = 3,95 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(Trouvé avec dosage: $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$)



Sécurité

- Risques inhérents aux produits :
 - acide propanoïque : modérément irritant, odeur désagréable ;
 - éther diéthylique : extrêmement inflammable, explosif ;
- Risques associés à la manipulation :
 - la manipulation ne présente aucun risque particulier.

Matérielles premières

- Acide propanoïque : 18,5 g
- Éther diéthylique : 210 cm³
- Solution titrée d'hydroxyde de sodium : environ 150 cm³ (0,5 mol·dm⁻³)

Mode opératoire**EXTRACTION SIMPLE**

- Dans un ballon jaugé de 250 cm³, préparer une solution aqueuse contenant environ 18,5 g d'acide propanoïque.
- Doser l'acide propanoïque contenu dans la solution, en opérant sur des prises d'essai de 10 cm³, en présence de phénolphaléine.

Question 12.3

Pourquoi choisit-on cet indicateur ?

car bonne zone de virage ?

Question 12.4

Exprimer la masse, m_a , d'acide propanoïque contenue dans 50 cm³ de solution.

- Dans une ampoule à décanter de 250 cm³, introduire 50 cm³ de solution d'acide propanoïque et 105 cm³ d'éther diéthylique.
- Agiter pendant au moins cinq minutes en veillant à faire dégazer de temps en temps.
- Laisser reposer, séparer les deux couches.
- Doser l'acide restant dans la couche aqueuse, en opérant sur 20 cm³ de celle-ci.

Question 12.5

Exprimer la masse, m_a , d'acide propanoïque restant dans les 50 cm³ d'eau en fonction du volume, V_a , de solution d'hydroxyde de sodium utilisée et du titre, T , en mol·dm⁻³ de cette solution.

1. On commet une erreur, qui peut être négligée, en identifiant pour tous les calculs :

- volume restant et volume initial ;
- volume de solution et volume d'eau.

D'autre part, on ne tient pas compte des solubilités réciproques de l'eau et de l'éther diéthylique.

$$K_1 = 0,182 \quad \frac{0,38}{0,2} = 1,9 \text{ OK}$$

K₂ = 0,182

- Calculer la masse d'acide extraite.
- Calculer les coefficients de partage, K , et K' :

$$K = \frac{[\text{acide propanoïque}]_{\text{éther}}}{[\text{acide propanoïque}]_{\text{eau}}} \quad K' = 1/K$$

EXTRACTION MULTIPLE

- Dans le decanteur, introduire 50 cm³ de la solution initiale d'acide propanoïque.
- Procéder à trois extractions avec, chaque fois, 35 cm³ d'éther diéthylique.
- Doser l'acide restant dans la couche aqueuse, en opérant sur 20 cm³ de celle-ci.

→ 3,2 mL

Question 12.6

Exprimer la masse, m_a , d'acide propanoïque, restant dans les 50 cm³ d'eau après les trois extractions, en fonction de V et T (définis comme à la question 5).

- Calculer la masse d'acide extraite.
- Vérifier la concordance entre la masse, m_a , déterminée expérimentalement, et celle calculée à l'aide des formules du paragraphe 12.2.1.

$$C_{a2} = \frac{C_{a1} \times V_{eq}}{V_a} = \frac{0,5 \times 8,1 \times 10^{-3}}{20,0 \times 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{a2} = \frac{0,5 \times 3,2 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Au début } n_{50\text{mL}} = 50 \times 10^{-3} \times 1 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol ds phase}$$

Ca ds la phase ac

$$n_{aq} = C_a V_a \Rightarrow$$

$$n_{\text{éther}} = n_{50\text{mL}} - n_{aq}$$

$$[ac \text{ prop}]_{\text{éther}} = n_{\text{éther}} \times V_{\text{éther}}$$

$$\begin{aligned} n_{aq2} &= 0,01 \text{ mol} \\ n_{aq2} &= 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{éther}} &= \frac{0,01 \text{ mol}}{0,046 \text{ mol}} \\ [ac]_2 &= \frac{0,01 \text{ mol}}{0,046 \text{ mol}} = 0,217 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [ac]_2 &= 4,83 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Dosage par OH^- ($C_{\text{OH}} = 0,5 \text{ M}$) $V_{\text{eq}} = 8,1 \text{ mL}$.

$$C_a = \frac{C_{\text{OH}} V_{\text{eq}}}{V_a} = \frac{0,5 \times 8,1 \times 10^{-3}}{20,0 \times 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$$

Au début de l'expérience $n_{\text{soml}} = 50 \times 10^{-3} \times 1 = 50 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Dans la phase aqueuse il reste $n_{\text{aq}} = C_a V_a = 0,01 \text{ mol}$.

Donc dans la phase organiq il y a $n_{\text{orga}} = n_{\text{soml}} - n_{\text{aq}} = 0,04 \text{ mol}$.

$$[\text{ac. prop}]_{\text{orga}} = n_{\text{orga}} / V_{\text{ether}} = 0,38 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_1 = \frac{[\text{ac. prop}]_{\text{orga}}}{C_a} = 1,9.$$

Remarque: si on ajoute $\approx \log \text{ NaCl}$ (mettre $\ominus$ g car tp long à dissoudre)

$$V_{\text{eq}}' = 3,1 \text{ mL.}$$

$$\Rightarrow C_a' = 0,0775 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{\text{aq}} = C_a' \times V_a = 3,875 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_{\text{orga}} = 50 \times 10^{-3} - 3,875 \times 10^{-3} = 0,0461 \text{ mol.}$$

$$[\text{ac. prop}]_{\text{orga}} = n_{\text{orga}} / V_{\text{ether}} = 4,39 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = 5,67.$$

$\Rightarrow$ phénomène de relargage.