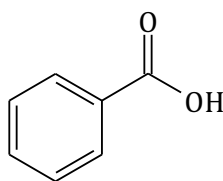


# TP n°5

## Extraction de l'acide benzoïque et mesure d'un coefficient de partage

### Objectif

On met à votre disposition une solution **aqueuse** (S) contenant de l'acide benzoïque dissous.



acide benzoïque

L'expérience que l'on va mener a pour objectifs :

- de réaliser une **extraction** de l'acide benzoïque de sa solution aqueuse initiale, afin de le faire passer dans un solvant organique « vert » : l'huile de tournesol ;
- de mesurer la **constante de partage** de l'acide benzoïque entre l'eau et l'huile de tournesol ;
- de déterminer et comparer le **rendement de l'extraction** selon la méthode utilisée (extraction *simple* ou extraction *double*).

*Remarque* : il est recommandé de réaliser l'étape 1) de la première partie en premier lieu, afin de laisser la décantation se produire pendant qu'on réalisera l'étape préliminaire.

### Étape préliminaire : analyse de la solution aqueuse d'acide benzoïque

Déterminer la **quantité de matière**  $n_0$  d'acide benzoïque présente dans un prélèvement de volume  $V_0 = 30$  mL de la solution (S), en titrant ce dernier par une solution de soude à  $C = 0,0200$  mol·L<sup>-1</sup>. On utilisera le bleu de bromothymol (BBT) comme indicateur de fin de réaction.

### Première partie : extraction simple et mesure du coefficient de partage

- 1) Dans une ampoule à décanter, réaliser l'extraction d'un volume  $V_0 = 30$  mL de solution (S) par  $V_{org} = 40$  mL d'huile de tournesol. On veillera à agiter assez longuement les deux phases dans l'ampoule (environ une minute), afin de se rapprocher le plus possible de l'état d'équilibre de partage de l'acide benzoïque entre les deux solvants. Laisser décanter, jusqu'à obtenir suffisamment de phase aqueuse pour l'étape suivante.
- 2) Prélever précisément  $\frac{V_0}{3} = 10$  mL de phase aqueuse, en veillant bien à ne pas pipeter d'huile. Titrer ce prélèvement par de la soude à  $C' = 0,0040$  mol·L<sup>-1</sup>, en utilisant à nouveau le BBT comme indicateur. En déduire la **quantité  $n_1$  d'acide benzoïque restant dans la totalité de la phase aqueuse après l'extraction.**
- 3) - Calculer le **rendement expérimental**  $\rho_1$  de l'extraction.  
- Déterminer la **valeur de la constante de partage**  $P$  de l'acide benzoïque entre l'huile de tournesol et l'eau. Mutualiser les résultats de plusieurs binômes pour en déduire une incertitude-type par une évaluation de type A.  
- Conclure sur l'efficacité de l'huile de tournesol pour extraire l'acide benzoïque d'une phase aqueuse.

## **Deuxième partie : extraction double et comparaison du rendement**

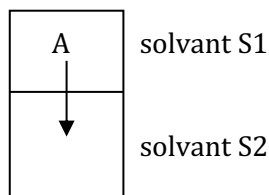
- 1) Dans une ampoule à décanter, réaliser l'extraction d'un volume  $V_0 = 30$  mL de solution (S) par  $V_{org} = 40$  mL d'huile de tournesol **en procédant en deux temps** : extraire une première fois la phase aqueuse avec 20 mL d'huile, en agitant efficacement, de la même manière que dans la première partie. Laisser décanter longuement, afin d'obtenir deux phases limpides bien séparées. Récupérer alors les phases dans deux erlenmeyers différents ; réintroduire la phase aqueuse dans l'ampoule et l'extraire une nouvelle fois avec les 20 mL d'huile restant.
- 2) Prélever  $\frac{V_0}{3} = 10$  mL de la phase aqueuse finalement obtenue, en veillant bien à ne pas pipeter d'huile. Titrer ce prélèvement par de la soude à  $C' = 0,0040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en utilisant le BBT comme indicateur. En déduire **la quantité  $n_2$  d'acide benzoïque restant dans la totalité de la phase aqueuse après ces deux extractions.**
- 3) Calculer le **rendement expérimental  $\rho_2$**  de cette extraction double, et comparer avec le rendement  $\rho_1$  de l'extraction simple réalisée dans la première partie. Conclure.

## FICHE : L'extraction liquide-liquide

### 1) Définitions

Soit un soluté A initialement présent dans un solvant S1.

L'opération d'**extraction** consiste à faire passer A du solvant S1 dans un solvant S2 dans lequel sa solubilité est a priori supérieure.



S1 et S2 doivent être non miscibles. En général, l'un des deux est l'eau et constitue la **phase aqueuse**, l'autre est un solvant organique (acétate d'éthyle, éther, dichlorométhane, hexane...) et constitue la **phase organique**.

Vocabulaire : Lorsque le but est d'*éliminer* A de la phase S1, par exemple car c'est une impureté, on dit qu'on procède au *lavage* de S1 par le solvant S2.

### 2) Mode opératoire

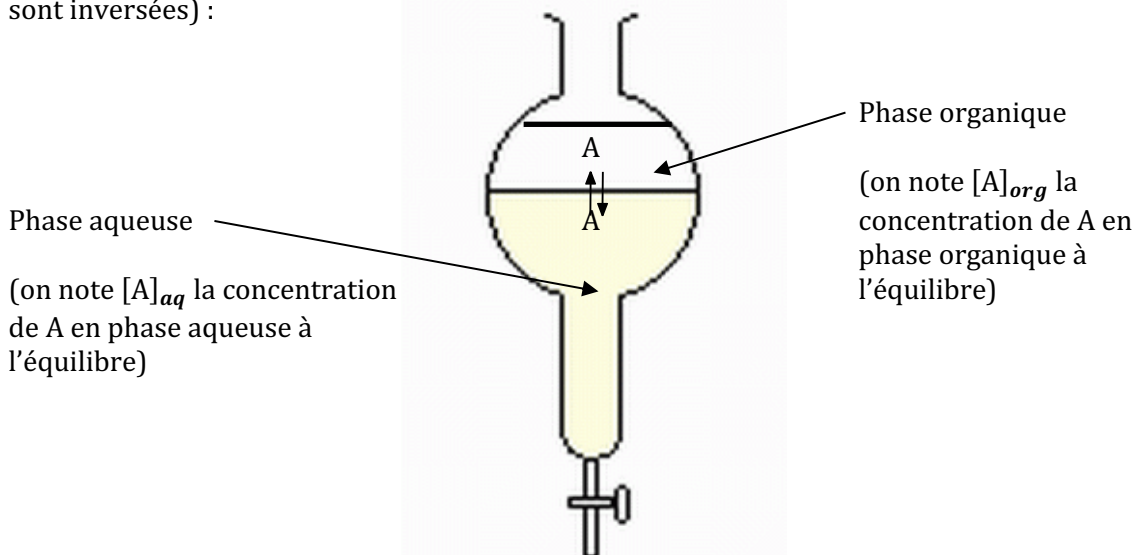
La verrerie utilisée lors de cette opération est l'**ampoule à décantier**.

Utilisation : les deux phases sont introduites dans l'ampoule au moyen d'un entonnoir.

L'ampoule est bouchée (bouchon rôdé graissé ou bouchon plastique), puis agitée vigoureusement en s'arrêtant fréquemment pour **dégazer**, en direction d'une vitre de sécurité.

Le bouchon est alors retiré et l'ampoule est placée sur un anneau. Les deux phases se séparent alors lentement par gravité : cette étape est appelée **décantation**.

Dans le cas où la phase organique est de densité inférieure, le schéma est le suivant (sinon, les phases sont inversées) :



*Comment savoir en pratique quelle est la phase aqueuse et la phase organique, si elles sont toutes deux incolores ?*

*Le plus simple est de rechercher la densité du solvant organique : a priori, si elle est inférieure à 1, la phase organique surnage, sinon, c'est la phase aqueuse qui surnage (attention toutefois au fait que les densités des phases peuvent être modifiées si elles contiennent de fortes concentrations de solutés).*

*Si on ne connaît pas les densités des phases, on peut faire le « test de la goutte d'eau ». On fait tomber une goutte d'eau dans l'ampoule : si on la voit traverser la phase supérieure avant de se perdre dans la phase inférieure, c'est que la phase organique surnage. Si la goutte disparaît immédiatement dans la phase supérieure, c'est que cette dernière est la phase aqueuse.*

*Si le phénomène n'est pas clairement visible, on peut ajouter un peu plus d'eau et repérer quelle est la phase qui augmente de volume : c'est la phase aqueuse, qui accueille cette eau supplémentaire !*

Précautions d'emploi :

- dégazer fréquemment pour éviter les surpressions ;
- dégazer vers la vitre de sécurité pour éviter toute projection vers soi-même ou un tiers ;
- retirer le bouchon lors de la décantation au cas où une surpression surviendrait, d'une part, mais également pour que l'écoulement puisse se faire ensuite ;
- toujours placer un erlenmeyer sous le robinet de l'ampoule lors de la décantation au cas où il y aurait une fuite inopinée.

**Le port des lunettes de sécurité est obligatoire pour les deux membres du binôme lors de la manipulation de l'ampoule à décanter !**

### 3) Principe de l'extraction ; constante de partage et rendement d'extraction

De par sa nature, le soluté A est davantage soluble dans la phase aqueuse ou dans la phase organique (voir cours sur les forces intermoléculaires pour rationaliser cela).

- Pour mesurer l'affinité relative d'un soluté A entre deux solvants, en général l'eau et un solvant organique, on utilise un paramètre thermodynamique, la **constante de partage**, définie comme suit :

On appelle **constante de partage**  $P$  la **constante d'équilibre de la réaction d'extraction**.

Par exemple, si on extrait le soluté A, initialement dissous dans un solvant organique, par de l'eau, la réaction d'extraction est :  $A_{(org)} = A_{(aq)}$

En solutions diluées,  $P$  a donc pour expression :

$$P = \frac{[A]_{aq}}{[A]_{org}} \text{ lorsque l'équilibre est réalisé}$$

Si A est initialement dissous dans l'eau et qu'on l'extrait avec un solvant organique, alors la réaction d'extraction est :  $A_{(aq)} = A_{(org)}$  et la constante de partage est alors l'inverse de la précédente.

- Pour caractériser l'efficacité d'une extraction qu'on a réalisée, on détermine son **rendement** :

Le rendement  $\rho$  d'une extraction est la quantité de matière de A récupérée dans le solvant d'extraction rapporté à la quantité de matière  $n_0$  de A située dans la solution initiale.

Rendement **théorique** d'une extraction :

Supposons que l'espèce A à extraire se trouve initialement dans une phase organique de volume  $V_{org}$  et qu'on réalise une extraction avec un volume  $V_{aq}$  d'eau pure. On agite très longuement les deux phases en présence, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre théorique.

À l'**équilibre**, la relation  $P = \frac{[A]_{aq}}{[A]_{org}}$  est applicable.

On récupère  $n_{aq} = [A]_{aq} \times V_{aq}$  moles de A dans la phase aqueuse et il en reste  $n_{org} = n_0 - n_A = [A]_{org} \times V_{org}$  en phase organique. Le rendement est donc :

$$\rho = \frac{n_{aq}}{n_0} = \frac{n_{aq}}{n_{aq} + n_{org}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{org}}{n_{aq}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \cdot \frac{V_{org}}{V_{aq}}}$$

Le rendement d'extraction est donc d'autant meilleur que :

- la constante de partage est élevée, c'est-à-dire que A est davantage soluble dans l'eau que dans la phase organique ; **lors d'une extraction, il faut choisir le solvant permettant d'avoir la constante de partage la plus élevée possible.**
- le volume du solvant d'extraction ( $V_{aq}$  dans cet exemple) est élevé.

On a donc a priori intérêt à utiliser un maximum de solvant d'extraction pour augmenter le rendement afin de recueillir la quantité maximale de A.

Ceci dit, on obtient déjà de bons rendements en prenant  $V_{aq}$  du même ordre que  $V_{org}$ . Une application numérique montre par exemple que pour un coefficient de partage de  $P = 100$ , le rendement théorique est de 99,01% si on choisit  $V_{aq} = V_{org}$ .

Il est donc inutile de prendre une quantité trop élevée de solvant d'extraction, pour plusieurs raisons :

- coût et/ou nocivité du solvant lorsque ce n'est pas l'eau (penser à la chimie verte !);
- nécessité de l'éliminer par la suite pour récupérer A;
- volume limité de l'ampoule à décantier;
- risque d'extraire également des composés B à faible constante de partage que l'on voulait laisser dans la phase initiale.

#### Amélioration du rendement par extraction multiple :

Plutôt que d'utiliser un volume de solvant d'extraction trop élevé, une alternative intéressante consiste à le diviser en plusieurs fractions et à réaliser l'extraction en plusieurs fois.

Ainsi, si on reprend l'exemple précédent : On choisit toujours  $V_{aq} = V_{org}$ , mais on divise le volume d'eau distillée en deux fractions de volume  $\frac{V_{aq}}{2}$ . Chacune des deux extractions aura pour rendement :

$$\rho' = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \cdot 2} = 98,0\%$$

Ainsi, on réalise une première extraction avec la première fraction  $\frac{V_{aq}}{2}$  d'eau distillée. Il reste alors  $0,020n_0$  moles de A dans la phase organique.

On retire la phase aqueuse, on remet la phase organique dans l'ampoule et on procède à une deuxième extraction avec l'autre fraction  $\frac{V_{aq}}{2}$  d'eau distillée.

Il reste alors  $(0,020 \times 0,020n_0) = 0,0004n_0$  dans la phase organique.

On réunit alors les deux phases aqueuses, qui contiennent la totalité du A extrait, soit  $n_0 - 0,0004n_0 = 0,9996n_0$ .

En procédant ainsi, on se retrouve avec le même volume final de solution, mais le rendement théorique de l'extraction est passé de 99,01% à 99,96%.

On retiendra qu'il est toujours plus efficace d'extraire plusieurs fois avec un petit volume de solvant d'extraction qu'une seule fois avec la totalité du volume.

#### Rendement *réel* d'une extraction :

Les calculs précédents sont des rendements théoriques, car ils supposent l'équilibre de partage réalisé. Il faudrait en théorie laisser les deux phases en présence pendant une durée infinie pour atteindre cet état.

Pour déterminer le rendement expérimental d'une extraction, on mesure la quantité de A effectivement récupérée dans le solvant final (par spectrophotométrie, conductimétrie, titrage...) et on la rapporte à la quantité de A initialement à extraire.

On trouve toujours un rendement inférieur au rendement théorique, mais on peut s'en rapprocher en prenant soin d'agiter longuement et vigoureusement les deux phases dans l'ampoule à décantier (l'agitation augmente considérablement la surface de contact entre les deux phases, qui est un facteur cinétique majeur pour les réactions hétérogènes).

#### **4) Relargage**

Lorsqu'on veut extraire un soluté A **d'une phase aqueuse vers une phase organique**, il existe un moyen d'augmenter l'efficacité de l'extraction : il s'agit d'introduire une spatule d'un solide ionique très soluble dans l'eau (en général du chlorure de sodium NaCl) dans l'ampoule à décantier et d'agiter. Ce sel ionique se dissout dans la phase aqueuse sous forme d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Les molécules d'eau semblent alors accaparées par la solvatation de ces ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , et dissolvent ainsi moins bien les autres solutés, facilitant leur passage en phase organique. C'est le **relargage** (en anglais « salting-out »).

Notons que cette technique peut aussi, dans certains cas, accélérer la phase de décantation, notamment lorsque les phases, se retrouvent émulsionnées et se séparent difficilement.



NOM :

## Grille d'évaluation TP n°5

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Définir les objectifs et en déduire une problématique d'approche expérimentale				
<b>Analyser</b>	Justifier les différentes étapes d'un protocole de détermination d'un coefficient de partage				
<b>Réaliser</b>	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Réaliser un titrage précis (voir ci-dessous) Réaliser une extraction efficace (voir ci-dessous)				
<b>Valider</b>	Exploiter les résultats d'un titrage colorimétrique Déterminer une constante de partage Calculer un rendement expérimental d'extraction Comparer deux méthodes d'extraction				
<b>Communiquer</b>	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible Faire ressortir les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude				

<b>Capacités spécifiques</b>
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources de variabilité lors d'une mesure d'une constante de partage Procéder à une évaluation d'incertitude-type par une approche statistique (type A) Présenter un résultat avec son incertitude et le nombre de chiffres significatifs approprié
<i>titrage</i>
Mesurer des volumes avec la verrerie adaptée à la précision requise Écrire la réaction support de titrage pour un titrage d'un acide par une base Mettre en œuvre un protocole de titrage direct Repérer l'équivalence d'un titrage au moyen d'un indicateur coloré Relier le volume estimé à l'équivalence à la quantité de l'espèce chimique titrée
<i>extraction</i>
Réaliser efficacement et en sécurité une extraction avec une ampoule à décanter Justifier le choix d'un solvant adapté à la réalisation d'une extraction et aux principes de la chimie verte Élaborer et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la valeur d'une constante de partage

<b>Note :</b>	
---------------	--