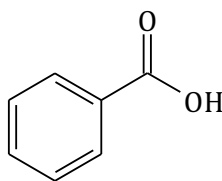


TP n°6

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 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 (en une ou deux étapes).

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⁻¹. On utilisera le bleu de bromothymol (BBT) comme indicateur de virage.

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 vigoureusement les deux phases dans l'ampoule pendant au moins une minute, afin de se rapprocher le plus possible de l'état d'équilibre de partage de l'acide benzoïque entre les deux solvants.
Remarque : L'huile sera prélevée avec une éprouvette graduée. Cette verrerie est certes moins précise que la pipette jaugée, mais elle est plus pratique à utiliser ici compte tenu de la viscosité de l'huile ; la perte de précision n'a quasiment pas de conséquence sur la valeur de P calculée par la suite.
- 2) Prélever précisément $\frac{V_0}{3} = 10$ mL de phase aqueuse, en veillant bien à ne pas pipeter d'huile. Doser ce prélèvement par de la soude à $C' = 0,0040$ mol·L⁻¹, 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** ρ_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

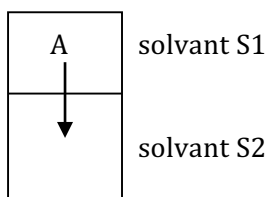
- 1) Dans une ampoule à décanter, réaliser l'extraction d'un volume $V_0 = 30$ mL de solution (S) par $V_{org} = 40$ mL d'huile de tournesol **en procédant en deux temps** : extraire une première fois la phase aqueuse avec 20 mL d'huile ; récupérer les phases dans deux erlenmeyers différents ; réintroduire la phase aqueuse dans l'ampoule et l'extraire une nouvelle fois avec les 20 mL d'huile restant. Comme dans la première partie, on agitera vigoureusement les deux phases dans l'ampoule pendant au moins une minute pour chaque extraction.
- 2) Prélever $\frac{V_0}{3} = 10$ mL de la phase aqueuse finalement obtenue, en veillant bien à ne pas pipeter d'huile. Doser 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 ρ_2** de cette extraction double, et comparer avec le rendement ρ_1 de l'extraction simple réalisée dans la première partie. Conclure.

ANNEXE : L'extraction liquide/liquide

Définitions

Soit une espèce chimique A initialement dissoute 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 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 de **recupérer** A dans le solvant S2, on dit que l'on fait une **extraction** de A par le solvant S2.
- 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.

Mode opératoire

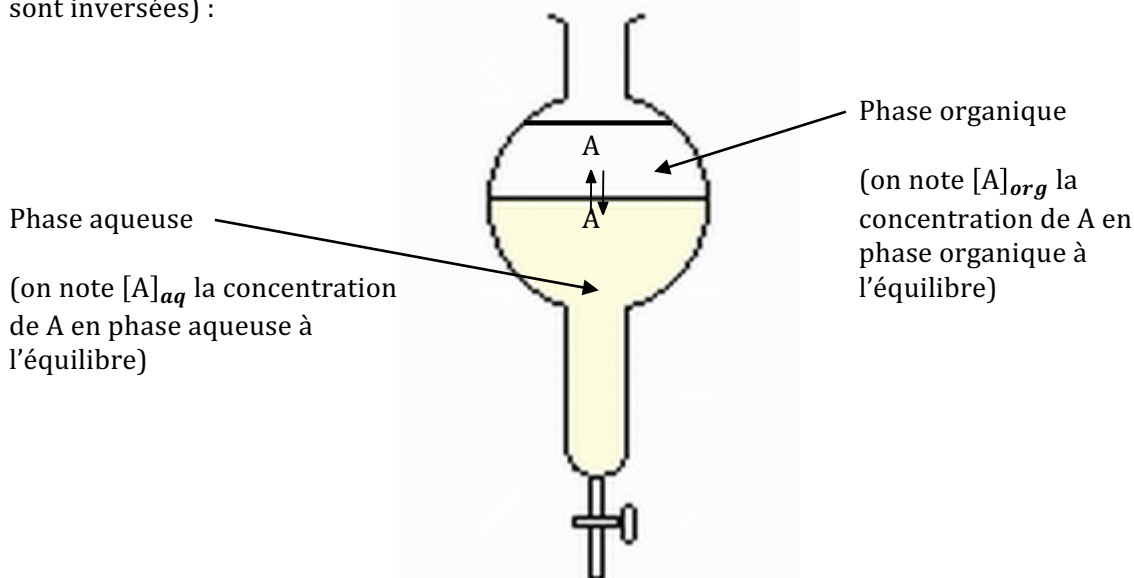
La verrerie utilisée lors de cette opération est l'**ampoule à décanter**.

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**.

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

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 ?

Le plus simple est de rechercher la densité du solvant organique : si elle est inférieure à 1, la phase organique surnage, sinon, c'est la phase aqueuse qui surnage.

Si on ne connaît pas la densité de la phase organique, 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.

Précautions d'emploi :

- dégazer très 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 ;
- 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 !

Relargage

Lorsque les phases sont de densité proche et/ou en présence de certaines espèces tensioactives, il arrive qu'après une agitation vigoureuse, les phases se retrouvent émulsionnées et se séparent extrêmement lentement. Dans ce cas, on peut procéder à un **relargage**. On introduit pour cela une spatule de chlorure de sodium NaCl dans l'ampoule à décanter et on agite. Ce sel ionique, très soluble dans l'eau sous forme d'ions Na^+ et Cl^- , s'y dissout, ce qui a pour effets d'augmenter la densité de la phase aqueuse et aussi de diminuer l'affinité de celle-ci pour les autres espèces (les molécules d'eau semblent accaparées par la solvatation des ions Na^+ et Cl^-).

La phase aqueuse se sépare ainsi plus facilement de la phase organique.

Principe de l'extraction ; constante de partage et rendement d'extraction

De par sa nature plus ou moins polaire ou sa propension à réaliser des liaisons hydrogène, le soluté A est davantage soluble dans la phase aqueuse ou dans la phase organique.

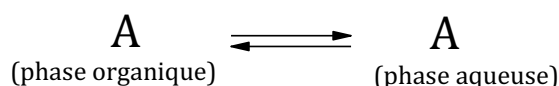
D'une manière générale, pour qu'une molécule soit soluble dans un solvant donné, il faut que des interactions assez fortes puissent s'établir entre elle et le solvant.

Ainsi, l'eau, qui est une molécule très polaire ($\mu = 1,86 \text{ D}$), dissout mieux les **petites molécules polaires** (notamment **celles qui forment des liaisons hydrogène**) et **également les espèces ioniques** (interactions de nature électrostatique ion/dipôles et liaisons hydrogène entre l'eau et les anions, pouvoir dissociant très élevé, $\epsilon \approx 80$).

Les solvants organiques peu polaires dissolvent mieux les molécules organiques peu polaires.

On pourra retenir : « Qui se ressemble le plus, s'assemble le plus ! »

On appelle **constante de partage** P la constante de l'équilibre :



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

Remarque : on pourrait écrire la réaction dans l'autre sens et définir ainsi la constante de partage par : $P' = \frac{[\text{A}]_{org}}{[\text{A}]_{aq}}$.

Supposons que l'on souhaite extraire A situé initialement dans la phase organique par de l'eau.

Le **rendement** ρ d'une extraction est la quantité de matière de A récupérés dans la phase aqueuse rapporté à la quantité de matière n_0 de A située initialement en phase organique.

Rendement théorique d'une extraction :

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

On récupère $n_{aq} = [\text{A}]_{aq} \times V_{aq}$ moles de A dans la phase aqueuse et il en reste $n_{org} = n_0 - n_A = [\text{A}]_{org} \times V_{org}$ 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 de l'extraction sera 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 ;
- 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 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 décanter ;
- risque d'extraire également des composés B à faible constante de partage que l'on voulait laisser dans la phase initiale.

Amélioration du rendement :

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, dosage...) 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 décanter (l'agitation augmente considérablement la surface de contact entre les deux phases, qui est un facteur cinétique majeur pour les réactions hétérogènes).

NOM :

Grille d'évaluation TP n°6

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Définir les objectifs et en déduire une problématique d'approche expérimentale				
Analyser	Justifier les différentes étapes d'un protocole de détermination d'un coefficient de partage				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Réaliser un titrage précis (voir ci-dessous) Réaliser une extraction efficace (voir ci-dessous)				
Valider	Exploiter les résultats d'un titrage colorimétrique Calculer un coefficient de partage Calculer un rendement expérimental d'extraction Comparer deux méthodes d'extraction				
Communiquer	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, lorsqu'on l'a évaluée				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure et évaluer une incertitude type A Présenter un résultat avec son incertitude et le nombre de chiffres significatifs approprié (constante de partage ici)
<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

Note :	
---------------	--