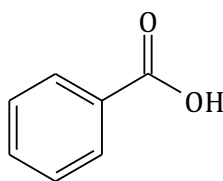


TP n°3

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⁻¹. 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⁻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.
- Dans l'hypothèse où l'équilibre de partage serait atteint, 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

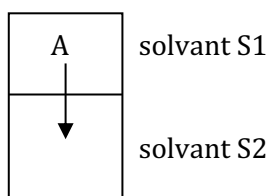
- 1) Dans une ampoule à décanter, réaliser l'extraction d'un volume $V_0 = 30$ mL de solution (S) par $V_{org} = 40$ mL d'huile de tournesol **en procédant en deux temps** : extraire une première fois la phase aqueuse avec 20 mL d'huile, en agitant efficacement, de la même manière que dans la première 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 ρ_2** de cette extraction double, et comparer avec le rendement ρ_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

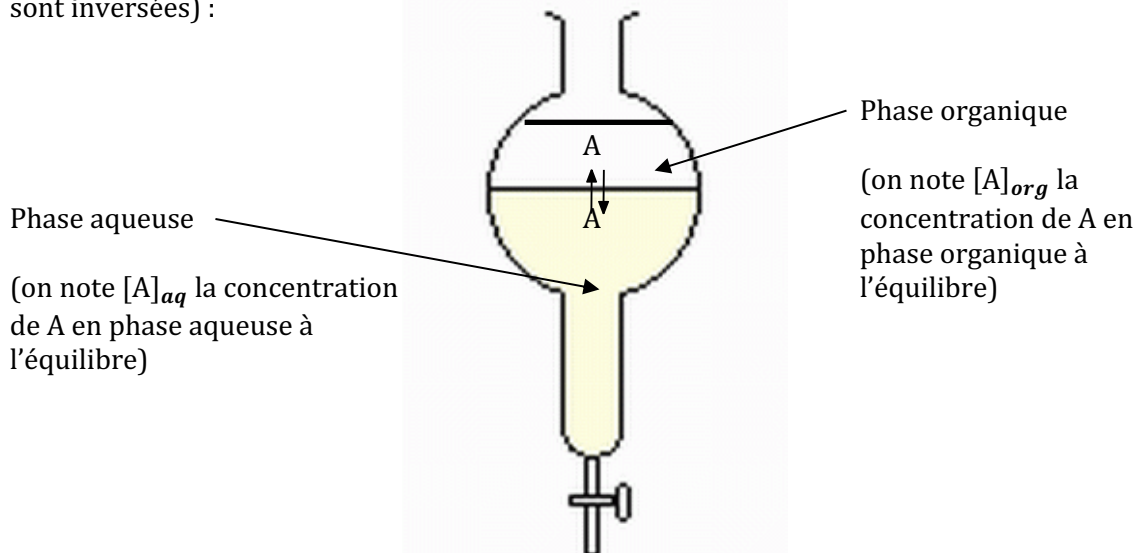
La verrerie utilisée lors de cette opération est l'**ampoule à décanter**.

Utilisation : les deux phases (la solution à extraire, et le solvant d'extraction) 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).

Constante de partage P

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**.

Si on extrait le soluté A, initialement dissous dans un solvant S1, par un solvant S2, la **réaction d'extraction** est :



Cette réaction a pour quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[A]_{S2}}{[A]_{S1}}$$

- initialement, quand on vient d'introduire le solvant d'extraction, la concentration de A dans S2 est nulle, donc $Q_0 = 0 < P$: l'extraction commence.

- au fur et à mesure qu'on agite l'ampoule, la réaction avance, Q augmente...

- si on agite l'ampoule assez longtemps, alors l'extraction atteint son état final, qui est un état d'équilibre pour lequel :

En solutions diluées, P a donc pour expression :

$$Q_{eq} = P = \frac{[A]_{S2,eq}}{[A]_{S1,eq}}$$

Rendement ρ d'une extraction

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

Le rendement ρ d'une extraction est la quantité de matière de A récupérée dans le solvant d'extraction S2 rapporté à la quantité de matière n_0 de A située dans la solution initiale S1.

Le rendement le plus élevé ρ_{max} qu'on puisse théoriquement obtenir est celui qu'on obtient lorsque Q atteint $Q_{eq} = P$... on l'obtient à l'issue d'une agitation suffisamment longue des phases. Si on n'agite pas assez, on obtient un rendement inférieur : $\rho < \rho_{max}$.

La valeur **théorique** ρ_{max} peut être calculée. Elle dépend non seulement de la valeur de P , mais également des volumes V_1 et V_2 que l'on met en présence dans l'ampoule, comme on va le montrer ci-dessous :

Supposons que l'espèce A à extraire (quantité n_0) se trouve initialement dans un solvant S1 de volume V_1 . On réalise une extraction avec un volume V_2 d'un solvant S2. On agite très longuement les deux phases en présence, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre théorique.

À l'**équilibre**, la relation de Guldberg et Waage $\frac{[A]_{S2}}{[A]_{S1}} = P$ est applicable. À ce moment, on a récupéré une quantité $n_{S2} = [A]_{S2} \times V_2$ de A dans la phase S2 ; il en reste donc $n_{S1} = n_0 - n_{S2} = [A]_{S1} \times V_1$ en phase organique.

Le rendement maximal est donc :

$$\rho_{max} = \frac{n_{S2}}{n_0} = \frac{n_{S2}}{n_{S1} + n_{S2}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{S1}}{n_{S2}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \cdot \frac{V_1}{V_2}}$$

Avec cette expression, on montre que le rendement maximal d'extraction est 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_2 dans cet exemple) est élevé.

On a donc *a priori* intérêt à utiliser un très grand volume de solvant d'extraction pour augmenter le rendement maximal et recueillir ainsi le plus possible de A.

Ceci dit, on obtient déjà de bons rendements en prenant V_2 du même ordre que V_1 . 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 $V_2 = V_1$.

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 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 un volume total de solvant d'extraction $V_2 = V_1$, mais on divise ce volume V_2 en deux fractions de volume $\frac{V_2}{2}$.

Dans ces conditions, le rendement maximum d'une extraction n'est plus que de : $\rho' = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \cdot 2} = 98,0\%$

On réalise alors une première extraction avec la première fraction $\frac{V_2}{2}$ du solvant d'extraction. Il reste alors au maximum une quantité $0,020n_0$ de A dans la phase S1.

On sépare alors les phases, puis on remet phase S1 dans l'ampoule et on procède à une deuxième extraction avec l'autre fraction $\frac{V_2}{2}$ du solvant S2.

Lorsque l'équilibre est atteint, il reste alors $(0,020 \times 0,020n_0) = 0,0004n_0$ dans la phase S1.

On réunit alors les deux phases extraites, pour reconstituer le volume V_2 total. Cette solution contient 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.

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 décanter et d'agiter. Ce sel ionique se dissout dans la phase aqueuse sous forme d'ions Na^+ et Cl^- . Les molécules d'eau semblent alors accaparées par la solvatation de ces ions Na^+ et 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.

Remarque : lorsqu'on ajoute beaucoup de sel dans l'eau, on ne peut plus assimiler l'activité des solutés et leur concentration quand on exprime le quotient réactionnel. C'est pourquoi les rendements théoriques sont modifiés par rapport aux calculs réalisés dans la partie précédente.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°3

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 Déterminer une constante 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				

Capacités spécifiques
<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

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