



Extraction liquide-liquide : extraction de l'acide benzoïque

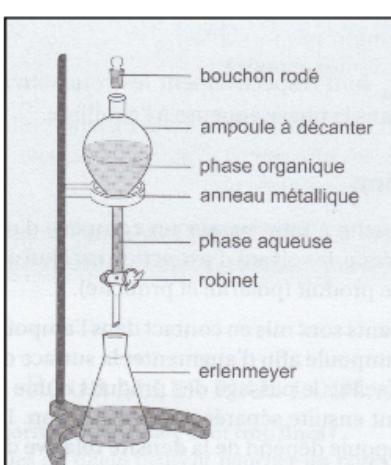


Détermination d'un coefficient de partage et efficacité des extractions successives

Présentation générale de la manipulation

Le matériel de l'extraction liquide-liquide : l'ampoule à décanter.

L'opération d'extraction **liquide-liquide** est une technique largement utilisée en chimie organique ; industriellement, elle l'est aussi en chimie générale comme en témoigne cet article de *L'Actualité Chimique* joint à la fin de cet énoncé. Elle intervient en général à la fin d'une synthèse pour traiter un brut réactionnel liquide, c'est à dire un mélange qui contient le produit de la réaction, les produits secondaires, les réactifs en excès et le solvant.



Le but est d'isoler le produit d'intérêt en le faisant passer dans une phase organique ou aqueuse. On utilise pour cela une pièce de verrerie particulière : **l'ampoule à décanter**.

L'extraction liquide/liquide est l'une des opérations les plus fréquemment réalisées en laboratoire de chimie organique. L'extraction n'est possible que si les deux liquides ne sont

pas miscibles (c'est-à-dire s'ils forment deux phases distinctes). Bien entendu, le produit d'intérêt doit avoir la meilleure différence possible d'affinité entre les deux solvants.

Figure 1 : schéma du montage utilisé lors d'une extraction liquide-liquide

L'ampoule à décanter est utilisée pour réaliser une *extraction liquide – liquide*, une *décantation* et le *lavage* d'une phase organique. Aujourd'hui, il n'y aura pas de lavage de la phase organique.

Donnons quelques définitions :

Décantation : procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer après avoir retiré le bouchon.

Extraction : l'extraction liquide – liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant à un autre. Cette opération réalisée par agitation est possible uniquement si les deux solvants sont très peu miscibles. Le but est de récupérer A dans un solvant S', on dit qu'on fait une extraction de A initialement présent dans un solvant S (cela n'est possible que si A est plus soluble dans S' que dans S).

Différence entre extraction est « **lavage** » d'une phase organique : lorsque le but est d'éliminer A de S, on dit qu'on réalise le lavage de la phase S par un solvant S'. Techniquement, on procède de la même façon que pour une extraction.

Lorsque l'on ajoute un composé A dans un milieu comprenant deux phases liquides non miscibles en contact, celui-ci va se répartir dans ces deux phases dans des proportions bien définies qui dépendent de son **coefficent de partage K** entre ces deux phases. Ce coefficient est une constante thermodynamique d'équilibre définie à une température T, relative à l'équilibre suivant :

$$A_{\text{phase}1} = A_{\text{phase}2}$$

D'après la relation de Guldberg-Waage vue en cours (chapitre 2), on a alors :

$$K = \frac{a_{A,\text{phase}2}}{a_{A,\text{phase}1}} = \frac{[A_{\text{phase}2}]}{[A_{\text{phase}1}]}$$

K est appelé **coefficent de partage** de l'acide benzoïque entre la phase 1 et la phase 2.

Nous nous proposons de réaliser la détermination d'une constante de partage, celle de l'acide benzoïque, se partageant entre deux phases : la phase aqueuse et la phase organique qui sera ici de l'huile de tournesol.

Si nous notons Ph-COOH l'acide benzoïque, nous déterminerons donc :

$$K = \frac{[\text{Ph-COOH}]_{\text{orga}}}{[\text{Ph-COOH}]_{\text{eau}}}$$



Le choix du solvant organique est ici guidé par des raisons écologiques. En effet, si l'huile de tournesol est visqueuse, elle a l'avantage d'être non toxique. Pour réaliser l'extraction, on pourrait utiliser d'autres solvants, comme le dichlorométhane CH_2Cl_2 , ou l'éther diéthylique Et-O-Et. Ils sont très volatils et pourraient donc être facilement éliminés pour recueillir l'acide benzoïque, mais ils sont toxiques. Reportez-vous aux extraits de leur fiche de sécurité joints pour le remarquer.

Faire le choix de ce solvant permet donc de mettre en œuvre les principes de la chimie verte !

Les objectifs de notre activité sont multiples :

- Déterminer un coefficient de partage,
- Montrer qu'il est préférable de faire deux extractions successives avec un volume $V/2$ plutôt qu'une seule avec un volume V.

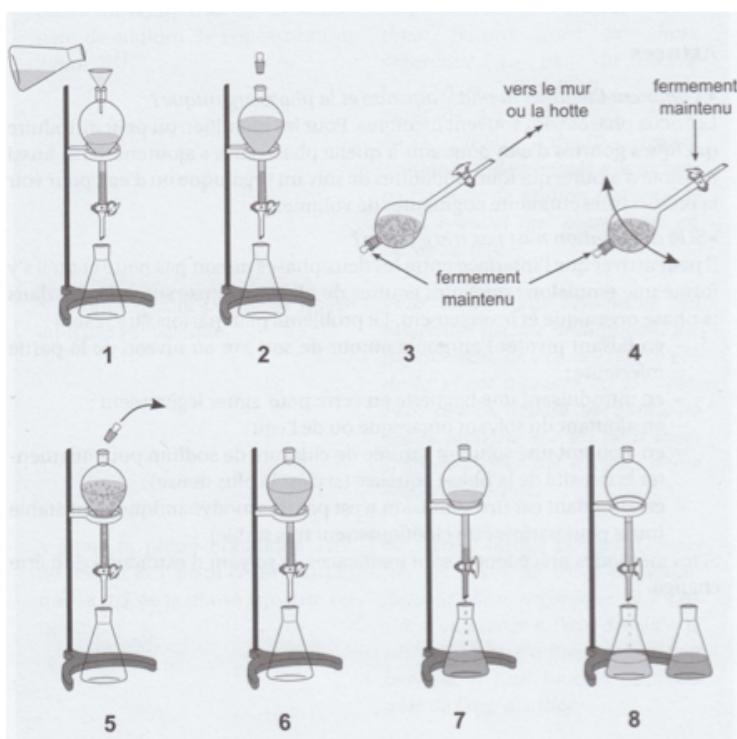


Figure 2 : les différentes étapes de l'extraction liquide-liquide ; maniement de l'ampoule

Mesure du coefficient de partage et mutualisation des résultats

On suppose que la température est fixée, c'est celle du laboratoire.

Par ailleurs, afin de réaliser le plus soigneusement possible les manipulations, il faudra respecter l'utilisation de la verrerie qui est disposée sur votre paillasse :

Acide benzoïque	Soude	1 ^{er} dosage 2 nd dosage récupération de l'huile ensuite	Phase aqueuse de l'ampoule	Séparation de la phase aqueuse	3 ^{ème} dosage

1 Titrage de la solution initiale d'acide benzoïque

Vous disposez d'une solution mère d'acide benzoïque, notée S_0 .

La concentration de l'acide benzoïque dans cette solution mère est notée c_0 .

□ Titrer une prise d'essai de volume $V_0 = 30 \text{ mL}$ de la solution mère de concentration S_0 (utiliser la burette graduée de 50 mL pour prélever cette prise d'essai) par une solution d'hydroxyde de sodium à $c = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Vous ferez un dosage rapide puis un dosage précis en utilisant à chaque fois le Bleu de Bromothymol comme indicateur coloré (BBT – 6 gouttes). V_{E1} est le volume équivalent que vous avez obtenu.

- 1) Ecrire la réaction de dosage. Le couple acide/base associé à l'acide benzoïque sera noté $\text{Ph-COOH}/\text{Ph-COO}^-$.
- 2) Quelle est la relation réalisée à l'équivalence ?
- 3) Ecrire et calculer la quantité de matière $n_{0\text{exp}}$ d'acide benzoïque qui est contenu dans $V_0 = 30 \text{ mL}$ de la solution mère, en fonction de V_{E1} .

2 Extraction en une seule fois – mesure du coefficient de partage

L'eau et l'huile de tournesol sont deux solvants qui ne sont pas miscibles.

□ Dans l'ampoule à décanter de 250 mL, introduire $V_{\text{aq}} = 30 \text{ mL}$ de solution mère d'acide benzoïque (toujours prélevés avec l'aide de la burette) et $V_{\text{org}} = 40 \text{ mL}$ d'huile de tournesol mesurés à l'éprouvette : cette verrerie est moins précise mais elle est plus pratique à utiliser avec l'huile de tournesol ; la perte de la précision n'est quasiment pas visible sur la valeur de la constante K calculée par la suite).

□ Agiter vigoureusement pendant 1 minute environ en veillant à dégazer de temps en temps. **Vous attendrez que l'on ait revu ensemble la technique particulière à**

adopter.

Cette agitation permet d'atteindre rapidement l'équilibre d'échange de l'acide benzoïque entre les deux phases, car on augmente la surface de contact entre ces deux phases de façon importante.

Si l'agitation n'est pas vigoureuse et ne dure pas une minute, le passage de l'acide entre les deux phases se fera mal et les résultats seront faussés.

- Laisser reposer (ou décanter) en ayant pris soin d'enlever le bouchon de l'ampoule. Pendant ce temps, rincer la burette et la remplir avec la seconde solution de soude (concentration $c' = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Séparer les deux phases en ayant bien pris soin de bien les identifier !
- Doser l'acide benzoïque qui reste dans la phase aqueuse par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c' = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$, en opérant sur des prises d'essai de $V_A = V_0/3 = 10,0 \text{ mL}$, toujours en présence de quelques gouttes de BBT. On effectuera un premier dosage rapide, puis un second précis. Soit V_{E2} le volume équivalent obtenu.

Faites attention : lorsque vous prélevez les 10,0 mL de solution, il faut pipeter en mettant le bout de la pipette au fond du récipient, pour ne pas pipeter de l'huile, qui surnage à la surface de la solution aqueuse.

- | |
|--|
| <p>4) Ecrire et calculer la quantité de matière $n_{1\text{exp}}$ d'acide benzoïque contenu dans $V_0 = 30 \text{ mL}$ de la solution extraite d'acide benzoïque, en fonction de V_{E2}, volume équivalent obtenu.</p> <p>5) Exprimer le coefficient de partage K en fonction des grandeurs expérimentales mesurées aux questions précédentes puis calculer K numériquement. On écrira, à priori, K avec deux chiffres après la virgule.</p> |
|--|

2 Mutualisation des résultats – estimation de la valeur numérique moyenne de K .

Sans calculer l'incertitude expérimentale sur K , on va mutualiser les résultats obtenus par chaque binôme. On va pouvoir estimer une incertitude de type A, associée à la répétabilité des mesures.

- | |
|---|
| <p>6) A partir des valeurs qui sont rassemblées et inscrites au tableau, estimer la valeur moyenne de K, et son incertitude absolue. Ecrire K avec le bon nombre de chiffres significatifs.</p> |
|---|

Réalisation d'une double extraction

1 Extraction en deux fois de la solution mère

Dans l'ampoule à décanter de 250 mL, introduire $V_{aq} = 30 \text{ mL}$ de solution mère d'acide benzoïque (mesurés comme précédemment).

Procéder alors à deux extractions avec, à chaque fois, $V_{org}/2 = 20 \text{ mL}$ (mesurés à l'éprouvette graduée).

A chaque extraction, les 20 mL d'huile seront placés dans le premier erlenmeyer ayant servi à faire le 1^{er} dosage, et la phase aqueuse, recueillie dans un bécher, sera réintroduite dans l'ampoule à décanter pour être extraite par la fraction d'huile suivante.

Doser l'acide benzoïque qui reste dans la phase aqueuse par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c' = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$, en opérant sur des prises d'essai de $V_A = V_0/3 = 10,0 \text{ mL}$, toujours en présence de quelques gouttes de BBT. On effectuera un premier dosage rapide, puis un second précis. Soit V_{E3} le volume équivalent obtenu.

Attention : lorsque vous prélevez les 10 mL de solution, il faut pipeter en mettant le bout de la pipette au fond du récipient, pour ne pas pipeter d'huile, qui surnage à la surface à la solution aqueuse.

7) Ecrire et calculer la quantité de matière n_{2exp} d'acide benzoïque contenu dans $V_0 = 30 \text{ mL}$ de la solution extraite d'acide benzoïque, en fonction de V_{E3} , volume équivalent obtenu.

2 Calcul du rendement expérimental des deux extractions

Le rendement de l'extraction doit mesurer le rapport entre la quantité de matière d'acide extrait de la phase aqueuse, et la quantité de matière initiale d'acide dans la phase aqueuse.

8) Exprimer le rendement ρ_1 de la première extraction en fonction de n_{0exp} et n_{1exp} .
Faire l'application numérique.

9) Exprimer le rendement ρ_2 de la deuxième extraction en fonction de n_{0exp} et n_{1exp} .
Faire l'application numérique.

10) Conclure.

Données relatives à l'acide benzoïque

Informations de sécurité selon GHS	
Hazard Statement(s)	H302: Nocif en cas d'ingestion. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Precautionary Statement(s)	P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Signal Word	Attention
Hazard Pictogram(s)	
RTECS	DG0875000
Classe de stockage	10 - 13 Autres liquides ou matières solides
WGK	WGK 1 pollue faiblement l'eau
Disposal	3 Les réactifs organiques liquides relativement stables du point de vue chimique sont rassemblés dans le récipient A. S'ils contiennent des halogènes, les mettre dans le récipient B. Résidus solides: récipient C.

Données relatives au dichlorométhane

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit : Dichlorométhane

Code Produit : 270997
 Marque : Sigma-Aldrich
 No.-Index : 602-004-00-3
 No REACH : 01-2119480404-41-XXXX
 No.-CAS : 75-09-2

Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Pictogramme



Mention d'avertissement Attention

Mention de danger H315
Provoque une irritation cutanée.

H319
H335
H336
H351
H373
Provoque une sévère irritation des yeux.
Peut irriter les voies respiratoires.
Peut provoquer somnolence ou vertiges.
Susceptible de provoquer le cancer.
Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

Conseils de prudence
 P261
 P281
 P305 + P351 + P338
 Éviter de respirer les vapeurs.
 Utiliser l'équipement de protection individuel requis.
 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

Données relatives à l'éther diéthylique

SECTION 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit	: Oxyde de diéthyle
Code Produit	: 296082
Marque	: Sigma-Aldrich
No.-Index	: 603-022-00-4
No REACH	: Pas de numéro d'enregistrement disponible pour cette substance car cette substance ou ses usages sont exempts d'enregistrement, le tonnage annuel ne nécessite pas d'enregistrement ou bien l'enregistrement est prévu pour une date ultérieure
No.-CAS	: 60-29-7

Contenu d'étiquette

Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008

Pictogramme



Mention d'avertissement

Danger

Mention de danger

H224 Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.
H302 Nocif en cas d'ingestion.
H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.

Conseils de prudence

P210 Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer.
P261 Éviter de respirer les poussières/ fumées/ gaz/ brouillards/ vapeurs/ aérosols.

Information supplémentaire sur les dangers (UE)

EUH019 Peut former des peroxydes explosifs.
EUH066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gercures de la peau.

Autres dangers - aucun(e)

Exemple d'une extraction liquide-liquide dans un protocole de chimie organique :

2. Préparation du salicylate de méthyle

2.1. Synthèse du produit brut

- Dans un tricol de 250 mL correctement équipé, introduire :
 - 10,5 g d'acide salicylique ;
 - 45 mL de méthanol
- Ajouter goutte à goutte 8 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter le milieu réactionnel et refroidir lors de l'ajout goutte à goutte s'il apparaît une ébullition.
- Chauffer 1 h 30 à reflux tout en agitant.
- Laisser refroidir le mélange à température ambiante.

2.2. Extraction du salicylate de méthyle

- Verser le mélange réactionnel sur 100 mL d'eau glacée dans une ampoule à décanter de 250 mL.
- Procéder à deux extractions, avec à chaque fois 25 mL de cyclohexane. Laver la phase organique avec au total 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % puis avec au maximum 100 mL d'eau.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer.
- Éliminer le solvant.
- Peler : soit m_4 la masse de produit brut obtenu.

Illustration de l'importance industrielle de l'extraction liquide-liquide :

La séparation des terres rares par extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide : une technologie largement utilisée en hydrométaux

L'extraction liquide-liquide (ELL) (ou « distribution liquide-liquide » selon l'IUPAC) est une méthode de séparation qui repose sur le partage de solutés entre deux phases non ou peu miscibles. Largement utilisée pour les produits organiques, ce n'est qu'après la Seconde Guerre mondiale que les concepts développés dans le Manhattan Project aux États-Unis pour l'industrie nucléaire ont permis son application industrielle aux éléments métalliques. C'est aujourd'hui une technique employée à grande échelle en hydrométaux pour la concentration et la purification de nombreux métaux (Cu, U, Ni, Co, métaux précieux, terres rares, Ga...), le retraitement des combustibles nucléaires, le traitement d'effluents (Zn, Cr, V...), le recyclage de résidus ou produits en fin de vie (Co, Ni, terres rares...). Elle s'applique aussi bien à la récupération et à la concentration d'éléments à l'état dilué qu'à la purification pour obtenir des produits de très haute pureté (99,9999 %). Pour les terres rares (TR), c'est la seule technique industrielle de séparation qui permet de traiter les 120 000 t/an de la production mondiale.

Mise en œuvre dans des batteries de mélangeurs-décanteurs

Il s'agit de séparer deux TR, ou groupes de TR, avec des objectifs de pureté. Compte tenu des sélectivités relativement faibles ($1 < F < 5$), on doit opérer un grand nombre d'équilibres successifs de mélange des deux phases, suivis de séparation (ou décantation) de l'émulsion formée (l'ensemble mélange/décantation constitue un étage). La mise en œuvre la plus adaptée consiste à opérer en continu à contre-courant des deux phases dans des batteries de mélangeurs-décanteurs (MD). Le nombre d'étages nécessaires à la séparation est déterminé par des calculs du type McCabe et Thiele, analogues à ceux utilisés pour la distillation. Leur dimensionnement résulte d'études de cinétique d'extraction (en général peu limitante pour les TR) et de décantation des émulsions. Ces batteries comprennent des sections extraction, lavage sélectif, de part et d'autre de leur alimentation, et désextraction (figure 2).

Selon les objectifs de la séparation, les batteries comportent plusieurs dizaines d'étages (de 30 à parfois plus de 100). Une batterie effectue une seule coupure ; à partir d'un mélange de TR, il faut donc un enchaînement de batteries dont le nombre dépend des TR que l'on souhaite produire. Ces batteries utilisent ou non différents types de solvants. Par exemple, dans son usine de La Rochelle, référence mondiale pour les séparations, Solvay dispose de 18 batteries et plus de 1 100 MD pour purifier toutes les TR (voir figure en annexe).

pureté (99,999 %) pour les applications en magnétisme, électronique, catalyse.

L'extraction liquide-liquide

On caractérise le partage d'un cation M entre une phase aqueuse et une phase organique (ou solvant) non miscibles par son coefficient de partage, rapport de ses concentrations dans chacune des phases $P_M = [M]_{org}/[M]_{aq}$. On aura intérêt à avoir un P important pour extraire le cation en phase organique et un P faible pour le désextraire en phase aqueuse. La mise en œuvre de réactions chimiques en solution permet de modifier P en fonction de la nature des solvants.

Lorsque deux cations M_1 et M_2 sont en présence, on définit un facteur de séparation, $F_{2/1} = P_{M_2}/P_{M_1}$, qui exprime la sélectivité du solvant pour les deux cations. Plus F est grand, plus la séparation sera aisée. Pour les TR, c'est un paramètre essentiel, qui dépend principalement de la nature du solvant.

Le solvant, cœur du procédé d'extraction