

COMMENT EXTRAIRE UNE ESPECE CHIMIQUE DE L'EAU ?**BUT**

L'eau « pure » - uniquement H₂O- n'existe pas : de nombreuses espèces (gaz, ions, espèces organiques, etc.) s'y trouvent généralement dissoutes avec une solubilité qui dépend de nombreux paramètres (température, pH, etc.). On se propose dans ce TP d'étudier :

- comment le pH peut modifier la solubilité d'une espèce chimique
- l'efficacité d'une extraction par solvant

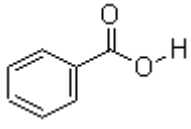
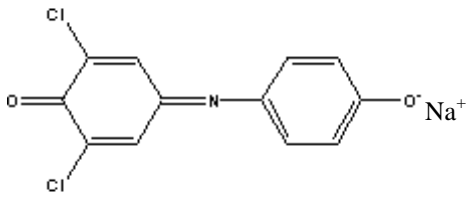
MANIPULATION

Cette manipulation sera faite en deux temps :

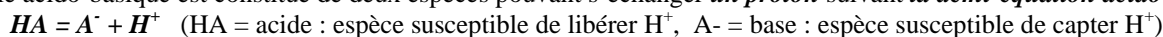
- étude du principe du partage entre solvant sur un exemple simple. (*étude collective*)
- étude de l'extraction de l'acide benzoïque en solution aqueuse par un solvant organique. (*étude par binôme*)

<i>Données</i>	M / g.mol ⁻¹	d (densité)	θ _{eb} /°C (1atm)	pKa	Solubilité dans l'eau (à 20°C)
chloroforme	119,4	1,483	61,7		insoluble
Acide benzoïque	122,1			4,2	3,4 g.L ⁻¹
2,6 dichloroindophénol	40,07			5,9	> 100 g.L ⁻¹

Structure :

<i>Acide benzoïque</i>	 C ₆ H ₅ COOH
2,6 dichloroindophénol (<i>sel de sodium</i>) (ou réactif de Tillman) <i>nom normalisé :</i> 2,5-Cyclohexadien-1-one, 2,6-dichloro-4-[(4-hydroxyphenyl)imino]-, sel de sodium	 Pour simplifier : A ⁻ Na ⁺

Un couple acido-basique est constitué de deux espèces pouvant s'échanger **un proton** suivant **la demi-équation acido-basique**:



Une réaction acido-basique est donc un échange de proton entre un acide d'un couple (HA₁/A₁⁻) et la base d'un autre couple (HA₂/A₂⁻) suivant l'équation : HA₁ + A₂⁻ = A₁⁻ + HA₂

QUESTIONS

- 1) L'acide benzoïque et le 2,6-dichloroindophénol font chacun partie d'un couple acido-basique : écrire les demi-équations correspondant à chaque couple (utiliser les formules simplifiées).

- 2) Pour chaque couple, des deux espèces du couple, quelle sera la plus soluble dans l'eau ? Justifier.

- 3) Même question pour la solubilité dans le chloroforme.

- 4) On ajoute de la soude assez concentrée à une solution diluée d'acide carboxylique $\text{HA}_{(\text{aq})}$, écrire l'équation de la réaction entre les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et l'acide carboxylique. Quelle est l'espèce acide ou basique présente dans la solution à l'état final ?
- 5) On ajoute de l'acide chlorhydrique assez concentré à une solution diluée d'ions carboxylate $\text{A}^-_{(\text{aq})}$, écrire l'équation de la réaction entre les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et l'ion carboxylate. Quelle est l'espèce acide ou basique présente dans la solution à l'état final ?

PREMIERE MANIPULATION

(à faire par le professeur, pour une exploitation collective : noter les observations de chaque partie de la manipulation)

Protocole	Observations-Réponses
<p>➤ Dans une ampoule à décanter de 500 mL, verser 250 mL d'eau puis 125 mL de chloroforme.</p> <p style="text-align: right;">Où est la phase aqueuse ? Où est la phase organique ?</p>	
<p>➤ Dans un bécher contenant 20 mL d'eau et 1 mL d'une solution de soude ($\approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$), mettre une pointe de spatule de 2,6 dichloroindophénol (sel de sodium). On a la solution S. Il faut en mettre très très peu ! La coloration bleue est immédiate avec quelques cristaux.</p> <p>➤ Verser la solution S dans l'ampoule à décanter.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	
<p>➤ Agiter l'ampoule à décanter en ouvrant régulièrement le robinet pour éviter les surpressions, puis laisser reposer.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	
<p>➤ Verser doucement 1 à 2 mL de solution d'acide chlorhydrique $\approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'ampoule à décanter.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	
<p>➤ Agiter l'ampoule à décanter en ouvrant régulièrement le robinet pour éviter les surpressions, puis laisser reposer.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	
<p>➤ Verser doucement 4-5 mL de soude $\approx 1 \text{ mol/L}$ dans l'ampoule à décanter.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	
<p>➤ Agiter l'ampoule à décanter en ouvrant régulièrement le robinet pour éviter les surpressions, puis laisser reposer.</p> <p style="text-align: right;">Observations ?</p>	

Les opérations peuvent être répétées plusieurs fois.

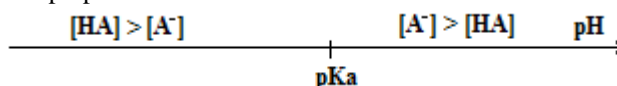
Remarques : Après manipulation, récupérer la phase aqueuse et la phase organique que l'on videra dans les flacons poubelle mis à votre disposition. (D'un côté, le flacon solution aqueuse, de l'autre le flacon, solvant organique halogéné). Ne surtout pas jeter à l'évier la solution organique qui comporte un dérivé chloré.

QUESTIONS

- 6) Lors de l'extraction, où se trouve la phase organique ? Expliquez.

7) Les solvants organiques non chlorés ont une densité $d < 1$, la phase organique se trouve-t-elle au même endroit ?

Un couple acido-basique se caractérise par son pK_a tel que suivant que le pH est inférieur ou supérieur au pK_a c'est soit l'acide, soit la base conjuguée qui est prépondérante suivant le schéma ci-dessous :



- 8) Le couple acido-basique (de $pK_a = 5,9$) correspondant au 2,6-dichloroindophénol sera écrit HA/A^- .
D'après la suite des observations des expériences faites précédemment :
- Quelle est la couleur de la base ?
 - Quelle est la couleur de l'acide ?
 - Dans quelle phase trouve-t-on l'acide ? la base ?
 - Interpréter les différentes parties de la manipulation ci-dessus.

DEUXIÈME MANIPULATION (par binôme)

Informations : Danger des solvants organiques chlorés ou halogénés en général :

Les composés appartenant à ce groupe sont nocifs par inhalation ou absorption cutanée, même en faible quantité, lorsqu'on est soumis à leur vapeur ou à leur poussière. Mais ils ne sont pas cancérigènes (les composés cancérigènes ont généralement un ou plusieurs noyaux aromatiques. ex : phénol, acide picrique, etc).

nom	formule	nom	formule
bromoéthane	C_2H_5Br	tribromométhane (bromoforme)	$CHBr_3$
tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)	CCl_4	trichlorométhane (chloroforme)	$CHCl_3$
dichlorométhane (chlorure de méthylène)	CH_2Cl_2	1,2dibromoéthane	CH_2Br-CH_2Br
iodométhane	CH_3I		

Les dérivés halogénés ont une densité supérieure à 1 et sont par ailleurs volatiles.

Lors de la manipulation de ces solvants, il convient de prendre les précautions nécessaires et en particulier, de ne pas les jeter à l'évier mais dans un récipient poubelle prévu à cet effet.

1) Détermination de la concentration d'une solution S_0 d'acide benzoïque par dosage avec indicateur coloré

- Verser $V_0 = 20,0$ mL, mesuré à la pipette jaugée, de la solution S_0 dans un bécher.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine et un turbulent.
- Remplir la burette de solution de soude de concentration $C_{ba} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Réaliser le dosage.

Soit $V_{ba E}$, le volume de base versé à l'équivalence :

- Déduire la concentration C_0 de la solution S_0 d'acide benzoïque.

dosage : $V_{ba E} = \dots\dots\dots$ mL	Formule de calcul de la concentration de la solution S_0 : $C_0 =$
Concentration de la solution S_0 : $C_0 = \dots\dots\dots \text{ mol.L}^{-1}$.	

2) Extraction simple puis dosage de la solution aqueuse restante

- Introduire dans l'ampoule à décanter $V = 50,0$ mL, mesuré avec une fiole jaugée, de la solution S_0 .
- Ajouter $V' = 10,0$ mL de dichlorométhane, mesuré avec une éprouvette de 10 mL.
- Boucher l'ampoule et agiter énergiquement pendant une minute (voir la technique d'agitation en introduction)
- Laisser décanter pendant quelques instants.
- Recueillir l'intégralité de la phase aqueuse dans un bécher => Soit S_1 , la solution obtenue,

Attention : Jeter la phase organique uniquement dans le flacon de récupération prévu à cet effet, surtout pas à l'évier.

Terminale S – Spécialité CHIMIE

- Effectuer le dosage de cette solution $S_1 \Rightarrow$ Soit $V_{ba E}$, le volume de base versé à l'équivalence :
- Déduire la concentration C_1 de la solution S_1 d'acide benzoïque.

dosage : $V_{ba E} = \dots\dots\dots$ mL	Formule de calcul de la concentration de la solution S_1 : $C_1 =$
Concentration de la solution S_1 :	$C_1 = \dots\dots\dots$ mol.L ⁻¹ .

3) **Extraction multiple puis dosage de la solution aqueuse restante (on se limite à une extraction double)**

a) Première extraction

- Introduire dans l'ampoule à décantier $V = 50,0$ mL, mesuré avec une fiole jaugée, de la solution S_0 .
- Ajouter $V' = 5,0$ mL de dichlorométhane, mesuré avec une éprouvette de 10 mL.
- Boucher l'ampoule et agiter énergiquement pendant une minute.
- Laisser décantier pendant quelques instants.
- Recueillir la phase organique en laissant la phase aqueuse dans l'ampoule.
- Eliminer cette phase organique.

b) Deuxième extraction

- Ajouter de nouveau $V' = 5,0$ mL de dichlorométhane, dans l'ampoule à décantier.
- Boucher l'ampoule et agiter énergiquement pendant une minute.
- Laisser décantier pendant quelques instants.
- Extraire et récupérer l'intégralité de la solution aqueuse \Rightarrow Soit S_2 , la solution obtenue.
- Effectuer le dosage de cette solution $S_2 \Rightarrow$ Soit $V_{ba E}$, le volume de base versé à l'équivalence.
- Déduire la concentration C_2 de la solution S_2 d'acide benzoïque.

dosage : $V_{ba E} = \dots\dots\dots$ mL	Formule de calcul de la concentration de la solution S_2 : $C_2 =$
Concentration de la solution S_2 :	$C_2 = \dots\dots\dots$ mol.L ⁻¹ .

QUESTIONS

On définit le rendement d'une extraction par $\rho = \frac{\text{nb de mole de substance extraite}}{\text{nb de mole de substance introduite}}$

9) Établir l'expression du rendement ρ de l'extraction :

a) dans le cas de l'extraction simple : $\rho_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_0}$; calculer ρ_1 .

b) dans le cas de l'extraction double : $\rho_2 = \frac{C_0 - C_2}{C_0}$; calculer ρ_2 .

10) Quelle conclusion peut-on tirer pour que l'extraction ait la plus grande efficacité possible ?

11) Résumez les conditions nécessaires pour pouvoir extraire une espèce chimique présente dans une solution aqueuse.

COEFFICIENT DE PARTAGE ENTRE DEUX SOLVANTS

Compléments (facultatifs)... pour amoureux des « maths »

Après mélange, lorsque l'équilibre diphasé est atteint, la substance C se répartit dans les deux solvants en fonction des solubilités relatives dans les deux solvants. On a alors le rapport suivant :

$$\frac{C_B}{C_A} = k(\theta, S_A, S_B) \quad (\text{en toute rigueur, rapport des activités})$$

C_A étant la concentration de la substance dans le solvant S_A , C_B étant la concentration de la substance dans le solvant S_B et k une constante spécifique, appelée coefficient de partage, de la substance C, des solvants S_A et S_B et de la température.

Soient

- V_A , le volume du solvant A
- V_B , le volume du solvant B (solvant d'extraction)
- m_0 , la masse initiale de la substance dans le solvant A
- $m_{1(A)}$, la masse restante de la substance dans le solvant A après i extraction
- $m_{1(B)}$, la masse extraite de la substance dans le solvant B après i extraction
- M la masse molaire de la substance

a) montrer qu'après une extraction, on a la relation : $m_{1(A)} = m_0 \left(\frac{V_A}{V_A + k V_B} \right)$

b) montrer qu'après deux extractions avec un volume de solvant $V'_B = \frac{V_B}{2}$, on a la relation

$$m_{2(A)} = m_0 \left(\frac{V_A}{V_A + k V'_B} \right)^2 = m_0 \left(\frac{2 V_A}{2 V_A + k V_B} \right)^2$$

c) en déduire que $\rho_2 > \rho_1$

d) les plus courageux peuvent s'efforcer de généraliser le calcul à n extractions avec un volume $V''_B = \frac{V_B}{n}$

Pour les curieux (de chimie et d'anglais !)

voir : <http://www.chem.ualberta.ca/~orglabs/Techniques.html>

Et cliquer sur [Separation and Isolation](#). Puis poursuivre dans les pages