

Chapitre 6

Approche quantitative de l'extraction

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Extraction Une extraction consiste à transférer une espèce chimique E d'une phase 1 à une autre phase, 2. C'est donc une transformation qui peut être modélisée par une réaction d'équation-bilan :

$$E(\text{phase 1}) = E(\text{phase 2})$$

Phases Les phases peuvent être liquides (aqueuse ou organique), solides ou gazeuses.

État final À l'état final, il y a équilibre, l'espèce E à extraire est présente dans les deux phases.

Quotient de réaction À tout instant, on peut écrire le quotient de la réaction d'extraction

comme :

$$Q_r = \frac{[E(\text{phase 1})]}{[E(\text{phase 2})]}$$

Constante d'équilibre L'équilibre est caractérisé, à une température donnée, par une constante d'équilibre K telle que :

$$Q_{r, \text{éq}} = K = \frac{[E(\text{phase 1})]_{\text{éq}}}{[E(\text{phase 2})]_{\text{éq}}}$$

Dans ce cas particulier, la constante d'équilibre K est appelée **coefficient de partage**.

Coefficient de partage Pour calculer un coefficient de partage, on détermine les concentrations de l'espèce E dans chacune des deux phases.

MOTS CLÉS

Quotient de réaction **Équilibre** **Phases** **Constante d'équilibre**

EXERCICES

6.1 N°7 p. 107 : Rendement d'extraction

6.2 Extraction de l'acide propanoïque

On se propose d'extraire l'acide propanoïque C_2H_5COOH présent en solution aqueuse par un solvant organique, l'éther diéthylique.

- On prépare $V_0 = 250,0$ mL de solution aqueuse (S) d'acide propanoïque à partir d'une masse $m_0 = 18,5$ g d'acide pur. Quelle est la concentration molaire apportée c_i en acide propanoïque de la solution (S) ?
- Dans une ampoule à décanter, on introduit $V_i = 50$ mL de (S) et $V_{\text{éth}} = 100$ mL d'éther. On agite en veillant à dégazer de temps en temps, puis on laisse décanter. Les deux phases se séparent. Décrire et justifier la disposition respective des phases. Quelle est la quantité de matière n_i d'acide introduit dans l'ampoule ?
- Une partie de l'acide propanoïque s'est solubilisé dans l'éther. Écrire l'équation de la réaction (1) correspondant à cette transformation.
- On prélève un volume $V_a = 20,0$ mL de la solution aqueuse contenue dans l'ampoule à dé-

cancer, et on titre ce prélèvement avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,50$ mol.L⁻¹ en présence de phénolphthaléine.

- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
 - L'équivalence est repérée pour un volume versé $V_{bE} = 12,00$ mL. Déterminer la quantité de matière n_a d'acide présent dans le prélèvement.
 - En déduire la quantité de matière n_f d'acide dans la phase aqueuse de l'ampoule à décanter.
5. On revient maintenant à l'étude de la réaction d'extraction (1).
- Établir le tableau d'évolution de la réaction (1).
 - Donner l'expression de la constante d'équilibre. Déterminer sa valeur.

	Densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther
Éther diéthylique	0,71	faible (75 g/L)	-
Acide propanoïque	1,0	très élevée	très élevée

6.3 N°8 p. 108 : Coefficient de partage

6.4 Un ou deux rinçages ?

On se propose de montrer l'efficacité de l'extraction d'une espèce A, présente dans un solvant S, est accrue si l'on effectue deux extractions avec deux fois un volume $\frac{V}{2}$ d'eau, plutôt qu'une seule extraction avec un volume V d'eau.

On peut modéliser l'extraction par le tableau d'évolution ci-dessous :

Équation	$A_{(aq)}$	=	$A_{(s)}$
État initial (mol)	0		n_0
État final d'équilibre (mol)	$x_{\text{éq}}$		$n_0 - x_{\text{éq}}$

Le coefficient de partage :

$$K = \frac{[A]_{(s)}}{[A]_{(aq)}}$$

est la constante de cet équilibre. On définit le taux d'extraction τ comme le rapport de la quantité de matière extraite $x_{\text{éq}}$ à la quantité de matière initiale n_0 :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{n_0}$$

1. Un seul lavage avec un volume V d'eau

Exprimer τ_{un} , le taux d'extraction de ce lavage, en fonction de V_S , le volume de la phase S, de V , le volume d'eau et de K .

Application numérique : $\frac{V}{V_S} = 10$ et $K = 2$.

2. Deux lavages successifs avec deux volumes $\frac{V}{2}$ d'eau

- Pour un même volume V_S de la solution de A dans S, on appelle $x_{\text{éq},1}$ la quantité de matière de A extraite par l'eau à la fin du lavage avec $V/2$ d'eau, et τ_1 la taux d'extraction de cette opération. Donner l'expression de τ_1 en fonction de V , V_S et K , puis effectuer l'application numérique.

2.b. On met de côté le premier extrait puis on relave la solution S appauvrie en A avec un nouveau volume $V/2$ d'eau. On schématise cette deuxième extraction par le tableau d'évolution ci-dessous.

Équation	$A_{(aq)}$	=	$A_{(s)}$
ÉI (mol)	0		$n_0 - x_{\text{éq},1}$
ÉF (mol)	$x_{\text{éq}}$		$n_0 - (x_{\text{é},1} + x_{\text{é},2})$

Par une démarche analogue aux précédentes, exprimer le taux d'extraction τ_2 de cette seconde extraction.

2.c. En considérant la quantité de matière totale extraite : $x_{\text{total}} = x_{\text{é},1} + x_{\text{é},2}$, calculer τ_{deux} , taux d'extraction global de ces deux extractions successives. Effectuer l'application numérique.

2.d. Comparer les taux d'extraction des deux méthodes.

6.5 Lavages de l'extrait de diiode

Cet exercice reprends les notations & résultats du TP de Spécialité n°7, sur l'extraction quantitative du diiode.

- À l'aide de la valeur trouvée pour la constante K , déterminer quelle serait la quantité de matière de diiode extrait par lavage d'un même volume de solution S_2 (de diiode dans le cyclohexane) par un volume $V_1/2$ de solution aqueuse S_1 (d'iodure de potassium).
- Quelle serait la quantité de matière totale de diiode extrait par deux lavages successifs avec $V_1/2$?
- Comparer la quantité de matière extraite par un seul lavage avec V_1 , avec celle extraite par deux lavages successifs avec $V_1/2$ chacun. Citer des applications de ce principe dans la vie quotidienne ou dans l'industrie.

Application numérique : $V_2 = 10$ mL et $V_1 = 100$ mL.

★★

Corrigé 6

Approche quantitative de l'extraction

EXERCICES

6.1 N°7 p. 107 : Rendement d'extraction

6.2 Extraction de l'acide propanoïque

1. Masse molaire de l'acide propanoïque :

$$M = 3 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$$

Quantité d'acide introduit :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = 0,25 \text{ mol}$$

Concentration en acide apportée :

$$c_i = \frac{n_0}{V_0} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

On ne s'intéresse pas ici au problème de la dissociation partielle de cet acide dans l'eau.

2. La phase étherée ($d = 0,71$), ou phase organique, est plus légère que la phase aqueuse. Donc la phase organique surnage.

Quantité de matière introduite dans l'ampoule par le prélèvement de 50 mL :

$$n_i = c_i V_i = 1,0 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,50 \text{ mmol}$$

3. Titration de la phase aqueuse.

3.a. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

3.b. À l'équivalence du dosage, la quantité de matière d'hydroxyde de sodium introduit est égale à la quantité de matière d'acide initialement présent dans le prélèvement :

$$n_a = n_b \Leftrightarrow c_a V_a = c_b V_{bE}$$

On en déduit la valeur de n_a demandée :

$$n_a = c_b V_{bE} = 0,50 \times 12 \cdot 10^{-3} = 6,0 \text{ mmol}$$

3.c. Quantité dans la phase aqueuse : simple proportionnalité, puisque l'on a prélevé 20 mL sur les 50 mL du total :

$$n_f = n_a \frac{V_i}{V_a} = 6,0 \cdot 10^{-3} \times \frac{50}{20} = 15 \text{ mmol}$$

4. Étude de l'extraction.

4.a. Tableau d'évolution, en millimoles :

Équation	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$= \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{ether})}$
ÉI	$n_i = 50$	0
ÉF	$n_f = 50 - x_{\text{éq}} = 15$	$x_{\text{éq}}$

On en déduit que :

$$x_{\text{éq}} = n_i - n_f = 50 - 15 = 35 \text{ mmol}$$

4.b. Constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{ether})}]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V_{\text{eth}}}}{\frac{n_i - x_{\text{éq}}}{V_i}} = \frac{35}{15} = 1,2$$

6.3 N°8 p. 108 : Coefficient de partage

6.4 Un ou deux rinçages ?

1. Un seul lavage avec un volume V d'eau

On exprime les concentrations de l'espèce A dans chacune des phases, en utilisant les quantités de matière données dans le tableau d'avancement :

$$[A]_{(\text{s})} = \frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V_{(\text{s})}} \quad \text{et} \quad [A]_{(\text{aq})} = \frac{x_{\text{éq}}}{V}$$

On utilise ces deux concentrations pour calculer K :

$$K = \frac{[A]_{(\text{s})}}{[A]_{(\text{aq})}} = \frac{\frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V_{(\text{s})}}}{\frac{x_{\text{éq}}}{V}}$$

Produit en croix :

$$K \cdot \frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{n_0 - x_{\text{éq}}}{V_{(\text{s})}}$$

Regroupement dans le membre de gauche & factorisation par $x_{\text{éq}}$:

$$x_{\text{éq}} \left(\frac{K}{V} + \frac{1}{V_{(\text{s})}} \right) = \frac{n_0}{V_{(\text{s})}}$$

Nouveau produit en croix pour faire apparaître τ :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{n_0} = \frac{\frac{1}{\frac{K}{V} + \frac{1}{V_{(\text{s})}}}}{\frac{1}{V_{(\text{s})}}}$$

Simplification de l'ensemble en multipliant en haut et en bas par $V V_{(\text{s})}$:

$$\tau = \frac{V}{K V_{(\text{s})} + V}$$

Application numérique :

$$\tau = \frac{1}{\frac{K V_{(\text{s})}}{V} + 1} = \frac{1}{2 \times \frac{1}{10} + 1} = \boxed{83 \%}$$

2. Deux lavages successifs avec des volumes $\frac{V}{2}$ d'eau

2.a. Ce premier lavage est équivalent au précédent, on va donc récupérer la formule du 1 en changeant V par $\frac{V}{2}$:

$$\tau_1 = \frac{x_{\text{éq},1}}{n_0} = \frac{1}{K \frac{2V_{(\text{s})}}{V} + 1}$$

Application numérique :

$$\tau_1 = \frac{1}{2 \times \frac{2 \times 1}{10} + 1} = \boxed{71 \%}$$

Un seul lavage avec moitié d'eau est moins efficace, ce qui est logique.

2.b. À ce stade, c'est simplement un peu pénible à écrire, mais rien de nouveau, on recommence comme au 1, en recopiant le tableau d'avancement, mais sans oublier que le volume d'eau est maintenant divisé par 2 :

$$[A]_{(\text{s})} = \frac{n_0 - x_{\text{éq},1} - x_{\text{éq},2}}{V_{(\text{s})}} \quad \text{et} \quad [A]_{(\text{aq})} = \frac{2x_{\text{éq},2}}{V}$$

Calcul de K :

$$K = \frac{[A]_{(\text{s})}}{[A]_{(\text{aq})}} = \frac{\frac{n_0 - x_{\text{éq},1} - x_{\text{éq},2}}{V_{(\text{s})}}}{\frac{2x_{\text{éq},2}}{V}}$$

Produit en croix :

$$K \cdot \frac{2x_{\text{éq},2}}{V} = \frac{n_0 - x_{\text{éq},1} - x_{\text{éq},2}}{V_{(\text{s})}}$$

Regroupement dans le membre de gauche & factorisation par $x_{\text{éq},2}$:

$$x_{\text{éq},2} \left(\frac{2K}{V} + \frac{1}{V_{(\text{s})}} \right) = \frac{n_0 - x_{\text{éq},1}}{V_{(\text{s})}}$$

On veut exprimer τ_2 de la forme x_f/x_{max} (l'avancement maximum est amputé de ce qui a été récupéré lors de la réaction 1) :

$$\tau_2 = \frac{x_{\text{éq},2}}{n_0 - x_{\text{éq},1}}$$

On peut faire apparaître cette fraction facilement dans la formule ci-dessus, par un produit en croix :

$$\tau_2 = \frac{\frac{1}{V_{(\text{s})}}}{\frac{2K}{V} + \frac{1}{V_{(\text{s})}}}$$

On reconnaît la formule donnant τ_1 . Donc c'est toujours $\tau_2 = 71\%$ pour ce second lavage.

2.c. Pour le premier lavage :

$$\tau_1 = \frac{n_0}{x_{\text{éq},1}} = 0,71 \Rightarrow x_{\text{éq},1} = 0,71 \cdot n_0$$

Pour le second lavage :

$$\tau_2 = \frac{x_{\text{éq},2}}{n_0 - x_{\text{éq},1}} = 0,71 \Rightarrow x_{\text{éq},2} = 0,71(n_0 - 0,71 \cdot n_0)$$

Pour l'ensemble :

$$x_{\text{total}} = x_{\text{éq},1} + x_{\text{éq},2} = (0,71 + 0,71 \times (1 - 0,71)) n_0$$

$$\Rightarrow x_{\text{total}} = 0,92 n_0 \quad \text{et} \quad \tau_{\text{total}} = \boxed{92 \%}$$

2.d. Avec un taux de 92%, on a un meilleur lavage avec le même volume d'eau. Il faut donc faire plusieurs lavages !

6.5 Lavages de l'extrait de diiode

★★