

IV. Quelques techniques de base

Dans la suite, ne sont présentées ici que les méthodes que l'on va utiliser lors de ce TP-cours. Ce texte ne prétend pas présenter toutes les techniques de séparation et d'analyse... il faudrait pour cela un ouvrage entier !

En particulier, on ne parle pas lors de ce TP de la chromatographie, alors que c'est une méthode de séparation de première importance. On l'étudiera ultérieurement, notamment la chromatographie sur couche mince. Une fiche « C.C.M » est cependant incluse dans ce fascicule.

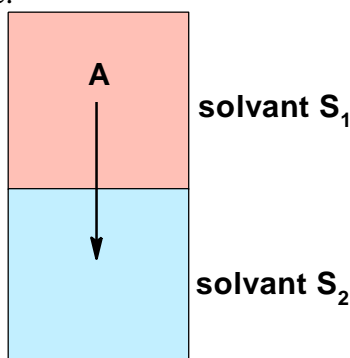
1) Séparation

a) L'extraction liquide-liquide


Définitions


Soit un composé A dissous dans un solvant S_1 .

L'opération d'**extraction** consiste à faire passer A du solvant S_1 dans un solvant S_2 dans lequel sa solubilité est supérieure.



S_1 et S_2 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**.

 Lorsque le but est de récupérer A dans le solvant S_2 , on dit que l'on fait une **extraction** de A par le solvant S_2 .

 Lorsque le but est d'éliminer A de la phase S_1 , par exemple car c'est une impureté, on dit qu'on procède au **lavage** de S_1 par le solvant S_2 .

- **Mode opératoire**



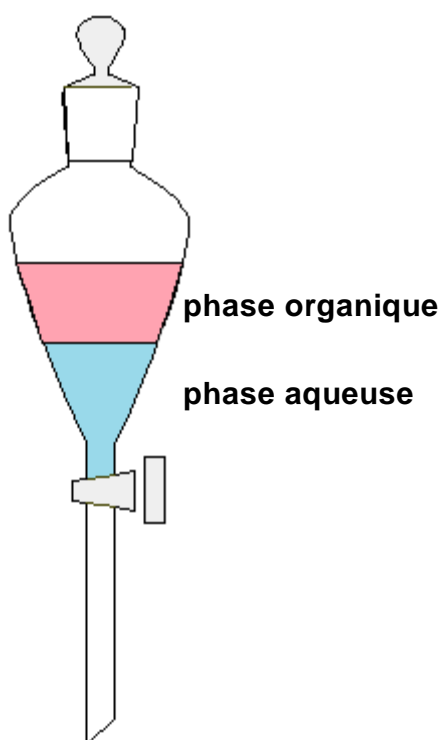
La verrerie utilisée lors de cette opération est l'**ampoule à décanter**.

Utilisation : les deux phases sont introduites dans l'ampoule au moyen d'un entonnoir.

L'ampoule est bouchée (bouchon rôdé graissé), 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) :



- **Phase organique :**

on note $[A]_{org}$ la concentration de A en phase organique à l'équilibre.

- **Phase aqueuse :**

on note $[A]_{aq}$ la concentration de A en phase aqueuse à l'équilibre.

Pratiquement :

Comment savoir en pratique quelle est la phase aqueuse et la phase organique ?

- *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 les volumes introduits sont très différents, alors on peut généralement en déduire où se trouve chacune des phases.*

Précautions d'emploi :

- dégazer très fréquemment** pour éviter les surpressions ;
- dégazer dans une direction qui permet d'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 !

• *Principe de l'extraction ; calcul du rendement*

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

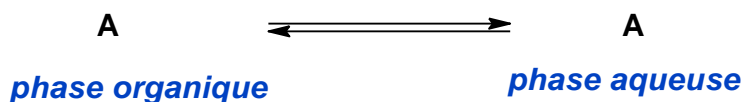
D'une manière générale, pour qu'une molécule soit soluble dans un solvant donné, il faut que des interactions assez fortes puissent s'établir entre elle et le solvant.

Ainsi, l'eau, qui est une molécule très polaire, dissout mieux les petites molécules polaires (notamment celles qui forment des liaisons hydrogènes, dont une étude aura lieu en deuxième période) **et surtout les ions** (interactions de nature électrostatiques ion/dipôles).

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 :



$$\text{Constante de partage : } P = \frac{[A]_{\text{aq}}}{[A]_{\text{org}}}$$

Remarque : on peut alternativement définir la constante de partage $P' = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$

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

Le rendement r d'une extraction est la quantité de matière de A récupérée dans la phase aqueuse rapportée à la quantité de matière n_0 de A située initialement en phase organique.

À l'équilibre, on récupère $n_{\text{aq}} = [A]_{\text{aq}} \cdot V_{\text{aq}}$ moles de A dans la phase aqueuse et il en reste $n_{\text{org}} = [A]_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}$ en phase organique.

Le rendement est donc :

$$r = \frac{n_{\text{aq}}}{n_0} = \frac{n_{\text{aq}}}{n_{\text{aq}} + n_{\text{org}}}$$

$$r = \frac{n_{\text{aq}}}{n_0} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{aq}}}}$$

Utilisons par ailleurs : $n_{\text{aq}} = [A]_{\text{aq}} \cdot V_{\text{aq}}$ et $n_{\text{org}} = [A]_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}$:

$$n_{\text{org}} = [A]_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}} \quad n_{\text{aq}} = [A]_{\text{aq}} \cdot V_{\text{aq}}$$


$$\frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{aq}}} = \frac{[A]_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}} \cdot V_{\text{aq}}} = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}} \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}$$

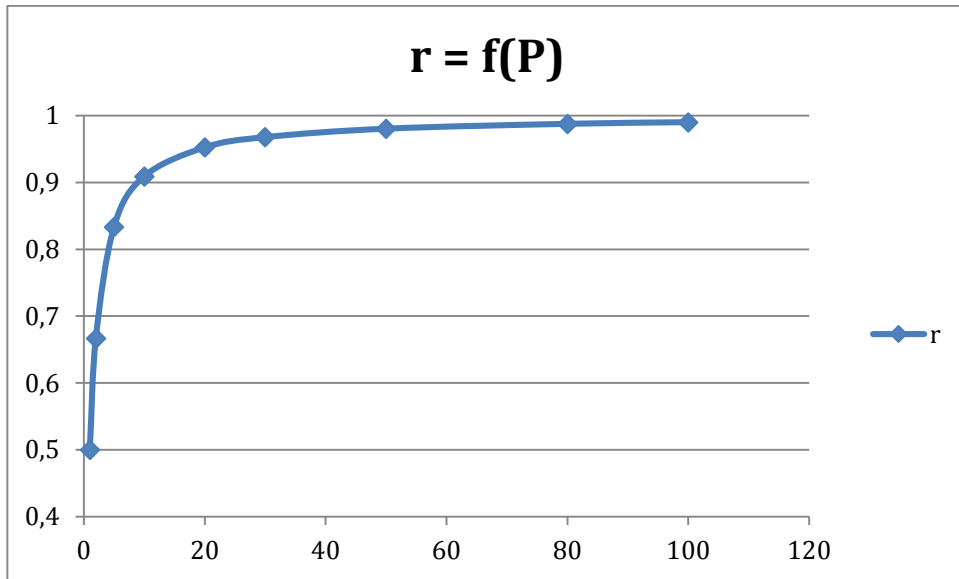
$$\frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{aq}}} = \frac{1}{P} \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}$$

Ainsi :

$$r = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}$$

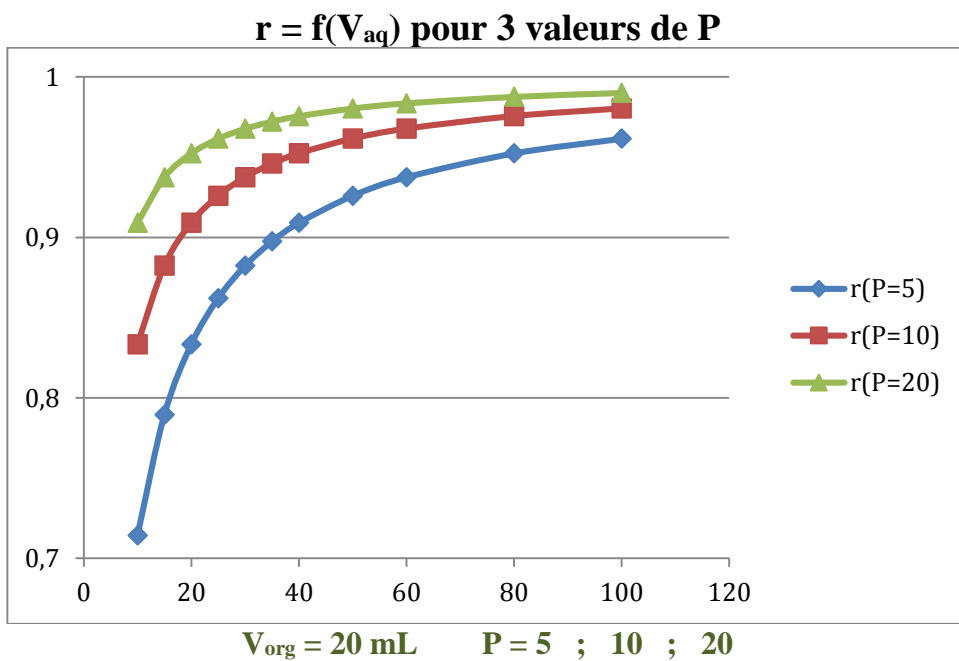
Nous constatons que le rendement de l'extraction sera d'autant meilleur que :

 la **constante de partage P est élevée**, c'est à dire que A est davantage soluble dans l'eau que dans la phase organique ;



$V_{aq} = 20$ $V_{org} = 20 \text{ mL}$

🌐 le volume du solvant d'extraction V_{aq} est élevé.



$V_{org} = 20 \text{ mL}$ $P = 5 ; 10 ; 20$

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% si on choisit $V_{aq} = V_{org}$ (voir ci-dessus).

Il est donc inutile de prendre une quantité trop élevée de solvant d'extraction, pour plusieurs raisons :

- coût du solvant lorsque ce n'est pas l'eau ;
- nécessité de l'éliminer par la suite pour récupérer A ;
- volume limité de l'ampoule à décantier ;
- risque d'extraire également des composés B à faible constante de partage P que l'on voulait laisser dans la phase initiale.

On peut alors se poser la question suivante : pour un volume donné de solvant d'extraction, ici V_{aq} , est-il plus efficace d'extraire en une fois avec V_{aq} ou bien de répéter l'opération d'extraction n fois avec le volume V_{aq}/n , en rassemblant ensuite les phases aqueuses ?

Pour répondre à cette question, on calcule le rendement d'extraction consécutif à n extractions. On note α le rendement d'une seule extraction.

Effectuons une première extraction :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \frac{n \cdot V_{org}}{V_{aq}}}$$

Initialement, on a une quantité n_0 de A à extraire.

L'extraction n°1 extrait $\alpha \cdot n_0$ et il reste $n_1 = (1 - \alpha) n_0$ de A dans la phase organique.

L'extraction n°2 extrait $\alpha \cdot n_1$ et il reste $n_2 = (1 - \alpha) n_1 = (1 - \alpha)^2 n_0$.

... Après la n -ième extraction : il reste donc dans la phase initiale $(1 - \alpha)^n n_0$ moles de A.

Le reste se retrouve dans les phases aqueuses que l'on rassemble pour retrouver le volume V_{aq} contenant $n_0 - (1 - \alpha)^n n_0$ moles de A.

D'où le rendement global : $r = 1 - (1 - \alpha)^n$ (*Rappel* : α dépend de n)

On peut démontrer que r croît avec n , c'est à dire **qu'on a toujours intérêt à extraire plusieurs fois avec un petit volume qu'une fois avec un grand volume.**

En pratique, les opérations d'extractions sont souvent réalisées deux ou trois fois.

Exemple : $V_{org} = 20$ mL

$P = 5$

1 extraction avec $V_{aq} = 30$ mL

$n_{aq} = 0,8823 \cdot n_0$: il reste $0,1177 \cdot n_0$ mol de A dans la phase organique.

Quantité extraite à la fin de l'extraction unique : **0,8823 $\cdot n_0$ mol soit 88,23 % de A**

3 extractions avec $V_{aq} = 10$ mL à chaque fois

A la fin de la première extraction :

$n_{aq} = 0,7143.n_0$: il reste $0,2857.n_0$ mol de A dans la phase organique.

Quantité extraite à la fin de cette 1^{ère} extraction : $0,7143.n_0$ mol soit 71,43 % de A

Quantité restante à la fin de cette 1^{ère} extraction dans la phase organique : $0,2857.n_0$

A la fin de cette seconde extraction avec 10 nouveaux mL

$n_{aq} = 0,7143 \times 0,2857.n_0 = 0,2041$: il reste $(0,2857 - 0,2041).n_0$ mol de A dans la phase organique, soit 0,0816 mol.

Quantité restante à la fin de cette 1^{ère} extraction dans la phase organique : $0,0816.n_0$

Quantité totale extraite à la fin de la seconde extraction : $(0,7143 + 0,2041).n_0 = 0,9184$ mol

soit 91,84 %

Troisième extraction avec 10 nouveau mL

$n_{aq} = 0,7143 \times 0,0816.n_0 = 0,0583$: il reste $(0,0816 - 0,0583).n_0$ mol de A dans la phase organique, soit 0,0286 mol.

Quantité totale extraite à la fin de la troisième extraction : $0,7143 + 0,2041 + 0,0286 = 0,9470$

mol soit 94,70 %

On peut refaire les mêmes calculs avec une constante qui vaut $P = 100$; $V_{org} = 50$ mL et $V_{aq} = 3 \times 15$ mL (ce qui correspond à la partie expérimentale que nous allons réaliser) :

$V_{org} = 20$ mL	$V_{aq} = 30$ mL	P = 5	1 extraction = 1x30 mL	Pourcentage de A extrait :	88,23
			3 extractions = 3x10 mL	Pourcentage de A extrait :	94,70
$V_{org} = 50$ mL	$V_{aq} = 45$ mL	P = 100	1 extraction = 1x45 mL	Pourcentage de A extrait :	98,90
			3 extractions = 3x15 mL	Pourcentage de A extrait :	99,99

Remarque importante : Ces calculs sont théoriques car ils supposent l'équilibre de partage atteint. Or ceci est difficile à obtenir en pratique pour des raisons cinétiques. Pour accélérer l'extraction, il est absolument nécessaire d'agiter vigoureusement l'ampoule à décanter, car cela provoque un contact intime entre les deux phases : il se forme des gouttelettes d'une phase dans l'autre, ce qui augmente considérablement la surface de contact entre les deux phases et donc la rapidité de l'extraction.

On retiendra que l'on a toujours intérêt à extraire plusieurs fois avec un petit volume qu'une fois avec un grand volume.

En pratique, les opérations d'extractions sont souvent réalisées deux ou trois fois.

