

LC7 : Principe - EI : Extraction liquide liquide

Présenté par Thomas

19 juin 2022

Introduction Pédagogique

Niveau L1

Pré-requis

- Première approche de l'extraction liquide-liquide (1ère)
- interactions inter-moléculaires (liaison H, forces de VdW)
- prédire et comprendre la solubilité d'une espèce dans un solvant
- nomenclature des fonctions chimiques

Activités liées

- TP réaction de Cannizzaro, coefficient de partage du diiode

Difficultés

- ne pas confondre lavage et extraction (même geste opératoire mais pas le même but)

Biblio

—

Discours cours précédents : interactions inter-moléculaires et solubilité

Introduction

On a vu quelles étaient les interactions intermoléculaires au cours précédent. Dans ce cours on va voir comment les utiliser pour justifier une méthode de séparation : l'extraction liquide-liquide.

Bilan de la réaction de Cannizzaro. A la fin de la réaction on est dans l'eau et les deux produits sont solubles dans l'eau. Comment séparer l'alcool benzylique et l'acide benzoïque.

1 Séparation de deux espèces en solution : Extraction liquide - liquide

1.1 Extraction

Alcool benzylique abrégé BOH par la suite, acide benzoïque abrégé BCOOH ou BCOO⁻ si déprotoné.

A la fin de la réaction, BOH et BCOO⁻ en solution dans l'eau. Objectif : sortir BOH de la phase aqueuse pour l'isoler.

Réalisation d'une extraction liquide-liquide avec l'éther diéthylique :

- éther diéthylique et eau non miscibles : eau polaire protique pas le cas de l'éther diéthylique
- BOH soluble dans l'éther diéthylique et pas BCOO⁻
- BOH plus soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau

Schéma ampoule à décanter, dessin des deux phases avec quoi dans chaque phase, éther diéthylique moins dense que l'eau en bas. On sépare phase organique et phase aqueuse. On peut réextraire la phase aqueuse pour récupérer encore plus de BOH.

On a réalisé une extraction : le produit d'intérêt a été transféré dans une autre phase.

1.2 Lavage

Traces d'eau dans la phase organique. On veut l'enlever car dure à retirer du milieu par rotavap. *Nouveau dessin d'ampoule à décanter.*

On ajoute une solution de NaCl saturée. Principe de ce lavage. On sépare ensuite phase organique et phase aqueuse. Le produit d'intérêt est resté dans la même phase. On a enlevé un composé qu'on ne voulait pas dans notre phase organique. On a réalisé un lavage.

2 Analyse quantitative

2.1 Coefficient de partage

On considère deux phases de solvants S et S' respectivement. Le composé A d'intérêt se trouve dans la phase S (pas important). Le coefficient de partage entre S et S' est le suivant :

$$K = \frac{[A]_S^{\text{eq}}}{[A]_{S'}^{\text{eq}}}$$

Protocole : Réaliser 4 extractions avec 4 fois 10 mL d'éther diéthylique. Pourquoi ? Pourquoi pas directement 40 mL, on gagnerait du temps. En fait non c'est plus optimal de réaliser plusieurs extractions avec des petits volumes. On va expliquer cela par le calcul.

1 extraction de BOH avec 40 mL d'Et₂O

$$K = \frac{[\text{BOH}]_{\text{Et}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{[\text{BOH}]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

Soit q la fraction de BOH restée dans l'eau. On prend V_{eau} et $K = 100$ pour le calcul.

$$K = \frac{(1 - q)n_{i,BOH}}{V_{Et_2O}} \times \frac{V_{H_2O}}{qn_{i,BOH}}$$

$$q = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + KV_{Et_2O}} = \frac{50}{50 + 100 \times 40} = 1\%$$

Donc 1 % de BOH perdu.

4 extractions de BOH avec 10 mL d'Et₂O à chaque fois On fait pareil, le premier calcul est identique au précédent.

$$q' = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + KV'_{Et_2O}}$$

Au bout des 4 extractions on a donc q'^4 :

$$q'^4 = 5 \cdot 10^{-6} = 0,00005\%$$

Donc moins de BOH perdu.

Conclusion : Plusieurs petites extractions sont plus efficaces qu'une seule grosse extraction. *Découle de la définition du coefficient de partage.*

2.2 Log p

$$\log P = \log(P) = \log\left(\frac{[A]_{octanol}^{eq}}{[A]_{eau}^{eq}}\right)$$

Intérêt du log p : il est caractéristique du produit. Cela nous donne une information directe sur la polarité du produit :

- $\log p < 0$: produit plutôt polaire
- $\log p > 0$: produit plutôt apolaire

Conclusion

Utilité du log P en pharmacologie pour délivrance de médicaments.

Questions

- Pourquoi l'octanol ? Tête polaire donc solubilise un peu les choses polaires et longue chaîne carbonée pour le côté apolaire
- Quel est le log P de l'eau ? concentration de l'eau dans l'eau...
- Comment on récupère l'acide ? On acidifie et il précipite
- Pourquoi ce choix de réaction ? faible toxicité, facile à mettre en oeuvre (se déroule dans l'eau, en présence de soude), les traitements se font bien.
- Comment ça se passe en industrie ? Oui, colonnes Karr, extractions à contre courant (cf site gabriel)
- pH a un impact sur le log p ? oui. Autre grandeur log D qui est donné pour un pH fixé pour les espèces acido basique

Retour Rajouter des diagrammes de distributions d'espèces. Eventuellement si le temps un peu de contenu industriel TI J2766 V1

Trop descriptif, bien faire le calcul de q' . Comparer avec une autre valeur de K plus faible parce que là on gagne peu de 1 % à 0,00005 %.

Discussion à rajouter sur l'influence du pH dans l'extraction liquide-liquide. Rajouter la partie sur le log D.

Extraction de métaux/terres rares (actualité chimique 384, fiche à partir de ça : <https://jcmarot.files.wordpress.com/2019/02/extraction.pdf>) par complexation de l'ion, que l'on entraîne en milieu orga et en changeant le pH, il ne devient plus bon complexant.

Extraction terres rares :

1. Un solvant huileux contenant les ligands est vigoureusement mélangé avec la solution aqueuse riche en terres rares
2. Les ions de terres rares réagissent avec les ligands de la partie organique pour former des complexes
3. La non-miscibilité entre la partie huileuse et la partie aqueuse permet la séparation

Cf **Gabriel**