

LC 7 : Principe

Leçon présentée par Thomas

Éléments imposés possibles : Extraction liquide-liquide

Aussi possible : contre courant

On se place ici uniquement sur l'extraction liquide-liquide. Demander de la verrerie.

Niveau : PCSI car c'est dans le programme. On va parler de coefficient de partage et log P

Prérequis :

- Première approche de l'extraction liq-liq (1ere)
- Interactions inter-moléculaires (liaisons H, VdW) PCSI
- Prédire et comprendre la solubilité d'une espèce dans un solvant (PCSI)
- Nomenclature des fonctions chimiques (1ere, Tale)

Difficultés :

- Confusion lavage et extraction

Séquence pédagogique Tout début de PCSI, après les interactions et la solubilité

- TP : Réaction de Canizzaro
- TP détermination du coefficient de partage du diiode (acide benzoïque ?)

Objectifs :

- Réaliser et caractériser une extraction liquide-liquide.

Biblio : Bernard, Bostyn génie chimique et des procédés

J2760 V2 Présentation de l'ELL

J2761 V1 Bases physico-chimique

J2764 V1 Description des appareils

J2762 V2 Procédé

Autre exemple : séparation des terres rares (Actualité chimique, avril 2014, 63-64), fiche raphaël Harris

Contents

1 Séparation de deux espèces en solution : Extraction liquide-liquide	2
1.1 Extraction	2
1.2 Lavage	2
2 Optimisation du procédé	3
2.1 Choix du solvant d'extraction	3
2.2 Influence du pH sur l'extraction	3
2.3 Utilisation de complexant	3
3 Analyse quantitative	3
3.1 Coefficient de partage	3
3.2 LogP	4

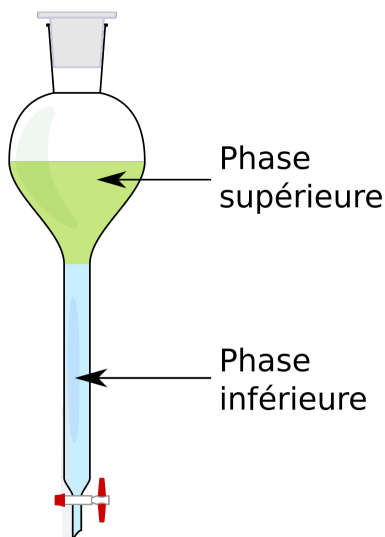


Figure 2: Ampoule à décanter : on a dans la phase supérieure de l'éther diéthylique et BOH et la phase inférieure avec BCOO^- dans l'eau source : wiki

2 Optimisation du procédé

2.1 Choix du solvant d'extraction

Bosyn chap3 2.4

2.2 Influence du pH sur l'extraction

Mendham p236

2.3 Utilisation de complexant

Terres Rares

3 Analyse quantitative

Mais on n'a pas totalement immiscibilité, on n'a pas tout le produit dans une seule phase. Comment quantifier ces répartitions ?

3.1 Coefficient de partage

Prenons une ampoule avec la phase supérieure appelée S' et la phase inférieure appelée S. Le composé qui nous intéresse est A.

On peut alors définir le **coefficient de partage** du composé A entre S et S'.

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

Protocole : On fait 4 extractions avec 10 mL de l'éther diéthylique chacune. Est-ce que 4 extractions de 10 sont meilleures qu'une extraction de 40 ?

Cas 1 : 1 extraction de BOH avec 40 mL d' Et_2O .

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

q est la fraction de BOH restée dans l'eau. $V_{eau} = 50$ mL. Prenons $K = 100$

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

Ce qui donne :

$$q = \frac{V_{eau}}{V_{eau} + KV_{Et_2O}} \simeq 0,01$$

Donc on ne perd que 1% de ROH

Cas 2 : On fait 4 extractions de BOH avec 10 mL à chaque fois On fait alors le même calcul quatre fois donc

$$Q = (q')^4 = \left(\frac{V_{eau}}{V_{eau} + KV_{Et_2O}} \right)^4 = 5 \times 10^{-6}$$

On est donc bien plus efficace.

Mais dépend de tout, dépend des deux solvants et de l'espèce. On introduit donc le logP caractéristique seulement du produit.

3.2 LogP

Le logP est le logarithme du coefficient de partage de l'espèce entre l'octan-1-ol et l'eau. Les solvants sont fixés, il est donc caractéristique de l'espèce.

si $\log P < 0$, le produit est plutôt polaire, si $\log P > 1$, le produit est plutôt apolaire.

Diapo : valeurs de LogP pour l'éther, l'acide benzoïque, l'alcool benzylïque

Applications en pharmacologie car caractérise le passage des bicouches lipidiques.

Conclusion

On a alors vu comment réaliser et caractériser les extractions liq-liq.

Questions

- Pourquoi jeter la phase aqueuse ? BOO- pas valorisable ? Mauvais mot, mais en TP on récupèrera l'acide benzoïque.
- Coeff de partage acide benzoïque plutôt ? TP classique. Dans les protocoles de Canizzaro, on extrait l'alcool.
- Valeur de LogP limite pour l'application pharma ? Règle de Lipinski, 4 règles pour faire un prétri : logP doit être inférieure à 5. Pharmaco-cinétique : cerveau logP=2.
- Choix de la constante de partage ? au hasard, odg raisonnable.
- Pourquoi l'octan-1-ol ? Longue chaîne carbonée
- Qu'est-ce que la réaction de Canizzaro ?
- Applications en industrie ? Pas d'ampoules à décanter mais appariement en flux continu.
- LogD en fonction du pH
- Moyen simple avec des grandeurs tabulés pour avoir le coeff de partage ? solubilités dans les deux solvants.
- Quel prolongement de l'extraction liquide-liquide ? TP : expliquer les phases de lavages. Prolongement recri car solubilité aussi. Extraction à contre-courant aussi. Intérêt : on a un très grand nombre de plateaux auxquels on à équilibre régi par le coefficient de partage.
- Pourquoi 3 extractions ? Optimum du temps : coût en temps, gain en rendement pas forcément nécessaire.
- Méthode exp de la solubilité de l'eau dans le solvant ? Karl-fischer
- Solvant classiques non miscibles pour un étudiant ? Et2O, THF, cyclo, dichlo, éther de pétrole.

Retour

- Courbe de comparaison : influence de n et K
- Calcul de q'
- Influence du pH sur l'extraction liquide-liquide : après le $\log P$: montrer des courbes de distribution (TI, delcourt)
- Exemple de complexation de l'ion en milieu orga : ditione
- Quantité d'eau : eau dans éther de pétrole vs diéthyléther
-